



Carina Isabel Moreira Tavares

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Desenvolvimento Piloto de Novas Tipologias de Fibras Sintéticas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro Ricardo dos Santos Caldas,
Engenheiro Responsável pela Instalação
Piloto,
Fisipe – Fibras Sintéticas de Portugal, S.A.

Co-orientador: Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Professora Associada,
Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutora Maria Ascensão Miranda Reis
Arguente: Doutor Engenheiro Paulo Correia



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro 2012

Carina Isabel Moreira Tavares

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Desenvolvimento Piloto de Novas Tipologias de Fibras Sintéticas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro Ricardo dos Santos Caldas,
Engenheiro Responsável pela Instalação
Piloto,
Fisipe – Fibras Sintéticas de Portugal, S.A.

Co-orientador: Doutora Ana Maria Martelo Ramos,
Professora Associada,
Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Outubro 2012

Copyright

Autorizo os direitos de *copyright* da presente tese de mestrado, denominada “Desenvolvimento Piloto de Novas Tipologias de Fibras Sintéticas”.

A Faculdade de Ciências e Tecnologias e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Pa nha mai qui faci tudo p'an tchiga undi en sta.
(Para a minha mãe que de tudo fez para que eu aqui chegasse)

“Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.”

Friedrich Nietzsche (1844-1900)

“O esforço dirigido a um objectivo tem sempre por prémio, com a consecução daquilo a que se aspira, a satisfação que o triunfo proporciona.”

Thomas Wittlam Atkinson (1799-1861)

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à administração da FISIPE, pela oportunidade concedida de estagiar nesta conceituada empresa.

Ao Engenheiro Ricardo Caldas um muito obrigado pela orientação, apoio, ajuda, atenção e disponibilidade ininterruptamente manifestadas. Agradeço o à-vontade com que sempre me deixou para esclarecer qualquer dúvida ou hesitação.

À Professora Ana Maria Ramos agracio a total disponibilidade e gentileza que sempre demonstrou. Agradeço ainda a confiança que em mim depositou no início para frequentar este estágio. Um obrigado pelo apoio e orientação.

Ao Engenheiro Paulo Correia agradeço a disponibilidade que teve para me dar a formação necessária nas diversas técnicas, a preocupação, e por estar sempre disposto a clarificar algumas das incertezas que foram surgindo ao longo do estágio.

Ao Chefe de Laboratório Manuel Monteiro agradeço a preocupação e a disponibilização dos meios necessários para a realização deste estágio sempre que solicitei.

A todos os funcionários da FISIPE, em especial ao pessoal do Laboratório de Análises Físicas e Químicas, ao Gustavo e ao Bruno da Instalação Piloto agradeço a simpatia e o auxílio que me deram sempre que precisei.

Aos meus colegas de estágio Ana Sofia, Ana Beatriz Silva e Pedro Constantino agradeço o bom humor, apoio e força que me transmitiram ao longo dos seis meses de estágio. Obrigada por me ouvirem falar em voz alta sem nunca se aborrecerem...muito!

Aos meus pais que sempre fizeram mais do que esperado para que me tornasse na pessoa que hoje sou. Pela humildade que sempre me ensinaram a ter, por sempre estarem presentes nos momentos mais difíceis, e por nunca me deixar desistir. Um enorme Obrigado!

À minha mana Ana Paula agradeço por ser o meu porto seguro em todas as dificuldades. Por me apoiar em tudo, sem hesitar e sem julgar.

Aos meus irmãos Paulo, Rui e Wilson um obrigado por se mostrarem sempre disponíveis a ajudar. Obrigada pela preocupação e atenção.

À minha Família, em especial à minha prima Idalsy, por sempre me apoiarem, e pelas divertidas tardes de convívio, obrigada.

Por último, mas não menos importantes, agradeço aos amigos que sempre me acompanharam, mesmo que poucos...bons! Aos colegas que se tornaram grandes amigos, e aos colegas de curso mais próximos, obrigada pelas noites de diversão e por estes maravilhosos 5 anos!

A todos um colossal e sincero obrigado!

Resumo

O presente trabalho, desenvolvido nas instalações da FISIFE, teve como objectivo a caracterização de fibra oxidada (FOX), actualmente em desenvolvimento, com vista ao controlo do processo e de qualidade, e centrou-se em quatro parâmetros:

- i. Densidade;
- ii. Índice de Aromaticidade;
- iii. Índice de Oxigénio Limitante;
- iv. Grupos funcionais.

No estudo da densidade realizou-se:

- a. Consolidação do método actualmente usado na empresa, observando-se uma redução da incerteza para metade ($\pm 0,005 \text{ gcm}^{-3}$).
- b. Análise de diferentes amostras de FOX que apresentaram valores entre 1,348-1,387 gcm^{-3} , que atendendo à incerteza do método, se encontram dentro dos valores de referência (1,35-1,39 gcm^{-3}).
- c. Previsão de densidades ao longo da etapa de estabilização oxidativa. Confirmou-se ser apenas possível pela expressão apresentada numa das fontes consultada.

Para o Índice de Aromaticidade (AI) efectuou-se:

- a. Estudo de quatro métodos de integração de curvas de DSC para determinação do calor de combustão que permite determinar o AI. Verificou-se que o mais indicado seria o uso da temperatura de *on-set* como limite inferior à linha de base de integração.
- b. Análise de diferentes amostras de FOX, observando-se valores de AI entre os 66% e 81%.

Na determinação do Índice de Oxigénio Limitante, parâmetro exclusivo de qualidade, analisaram-se amostras de cabo pela adaptação da norma ASTM D 2863-06a. Obtiveram-se valores acima dos 40%O₂ para a fibra oxidada.

Para a verificação dos grupos funcionais realizou-se:

- a. Análise de FTIR, confirmando-se o desaparecimento de grupos nitrilo em função do tempo de oxidação, e a formação de bandas conjugadas e sobrepostas, indicando a presença de estruturas ciclizadas e aromatizadas.
- b. Proposta de um mecanismo reaccional para a reacção de oxidação de uma determinada fibra precursora.

Com o intuito de minimizar o tempo de caracterização das FOX, procurou-se ainda encontrar uma correlação entre a densidade e o Índice de Aromaticidade, tanto ao longo da etapa de oxidação, como da fibra oxidada final. Conclui-se que não é possível estabelecer uma relação matemática para as amostras analisadas.

Palavras-Chave: Fibra Oxidada; Estabilização Oxidativa; Densidade; Índice de Aromaticidade; Índice de Oxigénio Limitante; Grupos Funcionais.

Abstract

The present work was accomplished on FISIFE's plant with the main goal of oxidized fibers' (FOX) characterization, currently in development, for a process and quality control, focused on four parameters:

- i. Density;
- ii. Aromatization Index;
- iii. Limiting Oxygen Index;
- iv. Functional Groups present on the fibers;

To distinctively characterize the density:

- a) First, a consolidation method was made. This ensured a reduction of the uncertainty to half of his value ($\pm 0.005 \text{ g cm}^{-3}$).
- b) A series of measurements have been carried out on different FOX. Taking account the new uncertainty, the values of 1.348 to 1.387 g cm^{-3} are congruent with literary references (1.35 -1.39 g cm^{-3}).
- c) An attempt to predict the densities of the fibers through the oxidative stabilization was done. This was only possible with a consulted expression reported elsewhere.

For the determination of the Aromatization Index (AI):

- d) Four integration methods of the DSC's curves were performed to estimate the AI value. It was established that the most correct was to define a baseline with the starting point on the *on-set* temperature.
- e) Several measurements were made on diverse oxidized fibers resulting in values between 66% and 81%.

On the determination of the Limiting Oxygen Index, a quality parameter control, a procedure was selected from the adaption of the D 2863-06a ASTM standards. It found values higher than 40%O₂.

For the analysis of the functional groups:

- f) By a FTIR method, the interferogram showed a gradual drop in the intensity of the band characteristics of nitrile groups and conjugated bands that indicates the presence of cyclized and aromatized structures.
- g) A mechanism proposal was made to explain the oxidation reaction for a certain precursor fiber.

For a reduction of the time consuming FOX's characterization, attempts were made to find a relationship between the process' parameters not only during oxidation, but also after it. No correlation was found to the analysed fibers.

Keywords: Oxidized Fibers; Oxidative Stabilization; Density; Aromatization Index; Limiting Oxygen Index; Functional Groups

Índice

1. FISIPE – Fibras Sintéticas de Portugal S.A.	1
1.1 Áreas Fabris	2
1.1.1 Produção de Polímero, Solvente e Utilidades – PSU	2
1.1.1.1 Área de Recuperação de Solvente (SR)	2
1.1.1.2 Parque de Tanques (TF)	4
1.1.1.3 Área de Utilidades (UT)	4
1.1.1.4 Área de Polimerização Contínua (CP)	4
1.1.1.5 Parque de Silos (PS)	4
1.1.2 Produção de Produtos Intermédios – PPI	4
1.1.2.1 Área de Preparação de Xarope (DP)	4
1.1.2.2 Área de Extrusão – <i>Spinning</i> (SP)	5
1.1.2.3 Tinturaria	5
1.1.3 Produção de Produtos Acabados – PPA	5
1.1.3.1 Área de Corte e Embalagem (CB)	5
1.1.3.2 Área de Conversão de Cabo – Tow-to-top (TTT)	6
1.1.4 Produção de Fio – Fiação Open-End – OE	6
1.1.5 Instalação Piloto – IP	6
1.1.5.1 Instalação Piloto 1	6
1.1.5.2 Instalação Piloto 2	6
2. Introdução	7
3. Fibras de Carbono	11
3.1 História e Desenvolvimento	11
3.1.1 Mercado das Fibras de carbono	14
3.1.1.1 Produção de Fibras de Carbono	16
3.1.1.2 Procura de Fibras de Carbono	18
3.2 Material Precursor	21
3.2.1 Precursor PAN	23
3.2.1.1 Homopolímero PAN	24
3.2.1.2 Comonomeros	24
3.3 Tratamento Térmico	26

4. Fibra Oxidada	27
4.1 Estabilização Oxidativa	28
4.1.1 Reacção de Desidrogenação	29
4.1.2 Reacção de Ciclização	29
4.1.3 Reacção de Oxidação	33
4.2 Processos de estabilização	33
4.2.1 Processos em contínuo	34
4.3 Caracterização da Fibra Oxidada	37
4.3.1 Métodos de caracterização da Fibra Oxidada	39
4.3.1.1 Densidade	40
4.3.1.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	44
4.3.1.3 Análise de Infra-Vermelhos	46
5. Materiais e Métodos	51
5.1 Materiais Estudados	51
5.2 Métodos e Instrumentação	52
5.2.1 Densidade	52
5.2.1.1 Equipamentos e Material	55
5.2.1.2 Procedimento Experimental	55
5.2.2 DSC	56
5.2.2.1 Equipamentos e Material	56
5.2.2.2 Procedimento Experimental	57
5.2.3 FTIR	57
5.2.3.1 Equipamentos e Materiais	57
5.2.3.2 Procedimento Experimental	58
5.2.4 LOI	58
5.2.4.1 Equipamentos e Materiais	61
6. Resultados e Discussão	63
6.1 Estudo dos factores de variação na Densidade	63
6.1.1 Factores da Amostra	63
6.1.1.1 Taxa de reumidificação da amostra	63
6.1.1.2 Variação dos algarismos significativos da massa da amostra	64
6.1.2 Consolidação do Método	65
6.1.2.1 Influência do modo de purga	65

6.1.2.2	Influência do número máximo de corridas	70
6.2	Avaliação da extensão da estabilização oxidativa	73
6.2.1	Análise Quantitativa	73
6.2.1.1	Métodos de Integração das curvas obtidas por DSC.....	73
6.2.2	Análise Qualitativa.....	78
6.2.2.1	DSC	78
6.2.2.2	FTIR.....	80
6.2.2.3	Densidade.....	85
6.2.3	Proposta de um Mecanismo Reaccional.....	89
6.3	Avaliação de um parâmetro de qualidade - LOI.....	92
6.3.1	Avaliação do L.O.I para a Etapa de Estabilização oxidativa	92
6.3.1.1	Análise Comparativa entre o LOI e o AI	93
6.3.2	Avaliação do L.O.I para a Fibra Oxidada Final	94
6.3.2.1	Variação da Temperatura da Zona IV.....	94
6.3.2.2	Variação da velocidade do rolo M1.....	96
6.4	Correlação entre Parâmetros	98
6.4.1	Etapa de Estabilização Oxidativa	98
6.4.2	Fibra Oxidada Final	101
7.	Conclusões	103
8.	Referências Bibliográficas	109
9.	Anexos	113
9.1	Anexo A: Possíveis Comonómeros usados nos Precursores PAN.....	113
9.2	Anexo B: Representação Esquemática do Picnómetro de gás	114
9.3	Anexo C: Critérios de Medição para o Índice de Oxigénio	115
9.4	Anexo D: Determinação do parâmetro k para o Índice de Oxigénio.....	115
9.5	Anexo E: Taxa de Reumidificação da amostra	116
9.6	Anexo F: Estudo da variação de algarismos significativos na massa da amostra	116
9.7	Anexo G: Estudo da influência da variação do número de pulsos da purga	118
9.8	Anexo H: Estudo da influência da variação do número máximo de corridas nas medições de densidade.....	121
9.9	Anexo I: Métodos de integração das curvas obtidas em DSC	122
9.10	Anexo J: Estudo da avaliação da extensão da oxidação-FTIR.....	126
9.11	Anexo K: Evolução da Densidade ao longo da etapa de estabilização	129
9.12	Anexo L: Avaliação do parâmetro de qualidade – L.O.I	132



9.13	Anexo M: Correlação de Parâmetros nos fornos de oxidação	134
9.14	Anexo N: Correlação de Parâmetros no final da Etapa de Estabilização.....	140

Índice de figuras

Figura 1.1 - Diagrama do Processo, simplificado, Actualmente implementado na FISIFE.....	3
Figura 2.1 - Diagrama causa-efeito para a medição da densidade	9
Figura 3.1 - Estrutura dimensional da fibra PAN Courtelle pré-oxidada, sugerida pela Rolls Royce...	13
Figura 3.2 - Evolução do mercado de fibra de carbono Adaptado de [2].....	15
Figura 3.3 - Projecção da procura de fibra de carbono (ton) por segmento de mercado, entre 2005 e 2012 Adaptado [2]	16
Figura 3.4 - Procura de Fibra de Carbono (ton) por Área Geográfica, entre 2005 e 2012 Adaptado de [2]	19
Figura 3.5 – Representação da Estrutura molecular do poliácilonitrilo.....	22
Figura 3.6 - Representação gráfica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de um homopolímero e copolímero PAN, Adaptado de [1]	25
Figura 3.7 - Estrutura de carbono turboestática	26
Figura 4.1 – Alguns exemplos de aplicações da fibra oxidada: à esquerda como material de isolamento automóvel; no centro como material integrante na tecnologia de travões em aviões; à direita como têxtil resistente ao calor.	27
Figura 4.2 - Alteração da cor da fibra PAN ao longo da etapa de estabilização oxidativa.....	28
Figura 4.3 – Química proposta por Fitzer e Müller para a desidrogenação da fibra PAN.....	29
Figura 4.4 - Reacção de Desidrogenação durante o processo de estabilização: (a) polímero PAN; (b) PAN ciclizado	29
Figura 4.5 - Estrutura cíclica aromatizada proposta por Houtz.....	30
Figura 4.6 - <i>Cross-linking</i> de uma azometina, estrutura proposta por Schurz.....	32
Figura 4.7 - Reacção proposta por Standage e Matkowsky, formação de pontes epoxi	32
Figura 4.8 - Absorção de oxigénio, estrutura proposta por Friedlander.....	32
Figura 4.9 - Estrutura proposta por Watt e Jonhson.....	32
Figura 4.10 - Processo de estabilização em contínuo com dois fornos em separado e rolos, 1- saída da fibra, 2 rolos exteriores, 3-segundo forno de estabilização, 4- primeiro forno de estabilização, 5- entrada da fibra	35
Figura 4.11 - Equipamento patenteado pela Rolls-Royce para a estabilização de fibra PAN em leiteo fluidizado	36
Figura 4.12 - Coluna de Gradiente de Densidades, Adaptado de [1]	41
Figura 4.13 - Típico Termograma de DSC.....	44
Figura 4.14 - Representação esquemática do dispositivo de DSC, S, célula de amostra; R, célula de referência, H, bobina de aquecimento; IC, invólucro de isolamento; TS, sensor de temperatura, T_S e T_R são as temperaturas medidas na célula de amostra e na célula de referência, respectivamente; P_R e P_S são o <i>output</i> de calor para a célula de referência e de amostra, respectivamente	46
Figura 4.15 – <i>Fingerprint</i> de uma fibra oxidada de PAN tratada com um acabamento patenteado: a) fibra oxidada, b) fibra oxidada com acabamento [1].....	48
Figura 5.1 - Suporte em U para a técnica de LOI	58

Figura 5.2 - Ilustração do efeito de incandescência da fibra oxidada	59
Figura 5.3 - Suporte em hélice para a técnica de LOI	60
Figura 5.4 - Detector do Índice de Oxigênio Limitante.....	61
Figura 6.1 - Representação gráfica da variação da %Humidade e Massa (g) da amostra, em função do tempo (min)	63
Figura 6.2 - Representação gráfica da influência dos algarismos significativos da massa (g), no valor de densidade (gcm^{-3}).....	64
Figura 6.3 - Representação gráfica dos valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 5 pulsos e com um $\text{run}_{\text{máx}}$ de 9	66
Figura 6.4 - Representação gráfica dos valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 10 pulsos e com um $\text{run}_{\text{máx}}$ de 9	67
Figura 6.5 - Representação gráfica dos valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 20 pulsos e com um $\text{run}_{\text{máx}}$ de 9	68
Figura 6.6 - Estudo comparativo das densidades médias em função do número de pulsos da purga com um $\text{run}_{\text{máx}}$ de 9.....	69
Figura 6.7 - Representação gráfica dos valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, com um número máximo de 6 corridas e para uma purga de 5 pulsos	70
Figura 6.8 - Estudo comparativo das densidades médias em função do número máximo de corridas com uma purga de 5 pulsos	71
Figura 6.9 - Termograma do precursor PFOx1 com a representação dos dois métodos de integração	74
Figura 6.10 - Índice de Aromaticidade ao longo da etapa de estabilização oxidativa, determinado a partir de quatro métodos de integração das curvas de DSC	75
Figura 6.11 - Representação gráfica da variação da Temperatura de Pico Máximo e de on-set em função do número de passagens nos fornos de oxidação.	77
Figura 6.12 - Sobreposição das curvas obtidas em DSC para diferentes amostras ao longo da etapa de estabilização oxidativa.....	79
Figura 6.13 - Interferograma com a sobreposição de espectros de amostras conseguidas ao longo da etapa de oxidação	81
Figura 6.14 - Análise comparativas das três últimas amostras referentes à zona IV pela técnica de FTIR	84
Figura 6.15 - Evolução da Densidade ao longo da etapa de estabilização oxidativa	85
Figura 6.16 - Representação da Densidade nas diferentes zonas em função do tempo de residência na etapa de estabilização.....	86
Figura 6.17 - Variação da Densidade com Temperatura de operação	87

Figura 6.18 - Representação gráfica dos valores reais medidos, dos valores do intervalo calculados e dos seus valores médios	89
Figura 6.19 - Mecanismo reaccional para produção de fibra oxidada: tautomerização seguida de desidrogenação.....	90
Figura 6.20 - Mecanismo reaccional para produção de fibra oxidada: isomerização após tautomerização para libertação de compostos de baixo peso molecular	91
Figura 6.21 - Evolução do Índice de Oxigénio Limitante ao longo da etapa de estabilização oxidativa	92
Figura 6.22 - Evolução do Índice de Aromaticidade e de Oxigénio Limitante em função do número de passagens na etapa de oxidação.....	93
Figura 6.23 - Análise comparativa de valores de LOI em função da temperatura de operação da última zona	94
Figura 6.24 - Análise comparativa entre o Índice de Aromaticidade e de Oxigénio Limitante para as diferentes temperaturas de operação da zona IV para o precursor PFOx3	95
Figura 6.25 - Índice de Oxigénio Limitante em função da variação da velocidade do rolo M1 para uma temperatura de C4 °C.....	96
Figura 6.26 - Análise comparativa entre o Índice de Aromaticidade e de Oxigénio Limitante para a variação da velocidade de M1 a uma temperatura de C4 °C	97
Figura 6.27 - Relação inversamente proporcional entre o Índice de Aromaticidade e o de Oxigénio Limitante.....	98
Figura 6.28 - Representação gráfica da Densidade e do Índice de Aromaticidade em função do tempo de residência	99
Figura 6.29 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona I.....	100
Figura 6.30 - Análise comparativa entre o Índice de Aromaticidade e a Densidade para as diferentes temperaturas de operação da zona IV para o precursor PFOx3	101
Figura 6.31 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores com variação na Temperatura da zona IV	102
Figura 9.1 - Representação esquemática do picnómetro de gás	114
Figura 9.2 - Representação gráfica do Calor Libertado (J) pelos Métodos I e II admitindo uma Linha de Base Linear	123
Figura 9.3 - - Representação gráfica do Calor Libertado (J) pelos Métodos I e II admitindo uma Linha de Base Sigmoidal	123
Figura 9.4 - Variação da temperatura de on-set e do Índice de Aromaticidade em função do nº de passagens.....	125
Figura 9.5 - Variação da temperatura de pico máximo e do Índice de Aromaticidade em função do nº de passagens.....	125
Figura 9.6 - Primeiro interferograma realizado com ruído de fundo	126
Figura 9.7 - Representação gráfica do Índice de Aromaticidade e de Oxigénio Limitante em função das temperaturas de operação da zona IV para o PFOx1	133

Figura 9.8 - Representação gráfica do Índice de Aromaticidade e de Oxigênio Limitante em função das temperaturas de operação da zona IV para o PFOx2	133
Figura 9.9 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Sigmoidal para valores da zona I	134
Figura 9.10 - Representação gráfica do Inverso da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona I	134
Figura 9.11 - Representação gráfica do Logaritmo neperiano da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona I	135
Figura 9.12 - Representação gráfica do Inverso da Densidade em função do Inverso de Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona I	135
Figura 9.13 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona II	136
Figura 9.14 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Sigmoidal para valores da zona II	136
Figura 9.15 - Representação gráfica do Inverso da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona II	137
Figura 9.16 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona III	137
Figura 9.17 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Sigmoidal para valores da zona III	138
Figura 9.18 - Representação gráfica do inverso da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona III	138
Figura 9.19 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona IV	139
Figura 9.20 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Sigmoidal para valores da zona IV	139
Figura 9.21 - Representação gráfica do inverso da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona IV	140

Índice de tabelas

Tabela 3.1 - Projecção da capacidade nominal dos produtores de fibra de Carbono à base de PAN (ton) Adaptado de [3].....	17
Tabela 3.2 - Estimativa da capacidade real dos produtores de Fibra de Carbono à base de PAN (ton), baseado nas cotas de mercado de 2011 Adaptado de [3]	18
Tabela 3.3 - Previsão da Procura de Fibra de Carbono com aplicação Aeroespacial e na Defesa (ton) Adaptado de [3]	19
Tabela 3.4 - Previsão da Procura de Fibra de Carbono (ton) na Indústria Adaptado de [3]	20
Tabela 4.1 - Líquidos usados na preparação da coluna de gradientes de densidades, Adaptado de [1]	40
Tabela 5.1 - Resumo da designação atribuída às fibras para o estudo da análise comparativa	52
Tabela 6.1 - Estudo comparativo das densidades médias em função do número máximo de corridas com uma purga de 5 pulsos	72
Tabela 6.2 - Valor de AI à saída de cada zona para os quatros métodos de integração	75
Tabela 6.3 - Tabela Resumo das observações realizadas ao interferograma da Figura 6.13	82
Tabela 6.4 - Legenda da Tabela 6.3	82
Tabela 6.5 - Previsão de Densidades ao longo da etapa de oxidação de acordo com [20].....	88
Tabela 6.6 - Valores do coeficiente de correlação obtidos na procura de uma correlação	100
Tabela 9.1 - Possíveis comonómeros usados na produção de Precursores PAN [1]	113
Tabela 9.2 - Critério de Medição para o Índice de Oxigénio Adaptado de [28]	115
Tabela 9.3 - Determinação de k para o Índice de Oxigénio [28]	115
Tabela 9.4 - Dados obtidos no estudo da taxa de reumidificação da amostra ao longo do tempo - massa _{amostra} antes de secagem: 4,208g	116
Tabela 9.5 - Valores registados durante a análise da amostra 0	116
Tabela 9.6 - Variação da Massa (g) com 5 algarismos significativos com variação na quarta casa decimal	117
Tabela 9.7 - Variação da Massa (g) com 5 algarismos significativos com variação na terceira e quarta, casas decimais.....	117
Tabela 9.8 – Variação da Massa (g) com 5 algarismos significativos com variação na terceira casa decimal	117
Tabela 9.9 - Valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 5 pulsos e com um runmáx de 9	118
Tabela 9.10 - Valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 10 pulsos e com um runmáx de 9	118
Tabela 9.11 - Valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 20 pulsos e com um runmáx de 9	119
Tabela 9.12 - Análise comparativa da influência do número de pulsos no modo de purga para um número máximo de corridas de 9	120

Tabela 9.13 - Valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, com um número máximo de 6 corridas e para uma purga de 5 pulsos.....	121
Tabela 9.14 - Estudo do método de integração das curvas em DSC com uma linha de Base Linear	122
Tabela 9.15 - Estudo do método de integração das curvas em DSC com uma linha de Base Sigmoidal	124
Tabela 9.16 - Resumo das informações de bandas espectroscópicas recolhidas nas respectivas fontes bibliográficas.....	127
Tabela 9.17 - Evolução da Densidade ao longo da etapa de estabilização oxidativa	129
Tabela 9.18 - Determinação do tempo de residência para cada passagem da etapa de oxidação ...	130
Tabela 9.19 - Valores reais de densidades medidas, valores do intervalo calculados e os seus valores médios.....	131
Tabela 9.20 - Evolução do Índice de Oxigénio Limitante ao longo da etapa de oxidação	132
Tabela 9.21 - Valores de LOI e AI obtidos no estudo de variação da Temperatura da zona IV e da velocidade do rolo M1	132
Tabela 9.22 - Valores de Densidade e AI obtidos no estudo de variação da Temperatura da zona IV para o precursor PFOx3.....	140

Lista de siglas e abreviaturas

AI – Índice de Aromaticidade

AI_I – Índice de Aromaticidade obtido pelo método que considera como temperatura inicial a desejada

AI_{II} – Índice de Aromaticidade obtido pelo método que considera como temperatura inicial a de *on-set*

AN – Acrilonitrilo

Calor Libertado_I – Calor determinado pela integração das curvas de DSC segundo o Método I

Calor Libertado_{II} – Calor determinado pela integração das curvas de DSC segundo o Método II

CB – Área de corte e embalagem

CP – Área de polimerização contínua

CUF – Companhia União Fabril

DP – Área de preparação de xarope

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

FC – Fibra de Carbono

FOX – Fibra Oxidada

FOX_AZ_BP - Fibra oxidada obtida na zona A e na passagem B

FOX_TC – Fibra oxidada obtida com uma temperatura de operação C

FOX_VD - Fibra oxidada obtida com a velocidade do M1 de D

FTIR - Infra vermelhos com Transformada de Fourier

%H₂O_{amostra} / %Humidade_{amostra} – Percentagem de humidade da amostra

%H₂O_{final} – Percentagem de humidade depois da análise

%H₂O_{inicial} – Percentagem de humidade presente na fibra no início da edição

%H₂O_{perdida} – Percentagem de humidade perdida

IP – Instalação Piloto

LOI – Índice de Oxigénio Limitante

M₁ – Rolo exterior 1

M₂ - Rolo exterior 2

M₃ - Rolo exterior 3

M₄ - Rolo exterior 4

m_{amostra} – massa da amostra

m_{amostrai} – Massa da amostra antes da análise

m_{seco} – massa da amostra depois da secagem

OE – Área de fiação *open-end*

PAN – Polímero de Poliacrilonitrilo

PFOx – Precursor de Fibra Oxidada

PFOx1 – Precursor 1

PFOx2 - Precursor 2

PFOx3 - Precursor 3

PPA – Produção de Produtos Acabados

PPI – Produção de Produtos Intermédios

PS – Parque de silos

PSU – Produção de Polímero, Solvente e Utilidades

run_{máx} – Número máximo de corridas

SP – Área de *spinning*

SR – Área de recuperação de solvente

TF – Parque de tanques

T_{operação} – Temperatura de Operação

TTT – Área de conversão de cabo

UT – Área de utilidades

V_m – Volume médio (cm³)

ρ_m - Densidade média (gcm⁻³)

ρ_{mTOTAL} – Densidade média total da análise da influência de um factor

σ_V – Desvio-Padrão dos volumes considerados

1. FISIFE – Fibras Sintéticas de Portugal S.A.

Foi em 1973, fruto de um *joint-venture* entre a CUF e o grupo japonês Mitsubishi, que foi criada a FISIFE, Fibras Sintéticas de Portugal S.A., uma produtora europeia de fibras acrílicas, localizada no Lavradio desde 1976 e sendo cotada na Bolsa de Valores de Lisboa a partir de 1986.

A FISIFE começou por fornecer o sector têxtil nacional e actualmente é uma empresa essencialmente exportadora, cerca de 98% da sua produção, e compete nos mercados internacionais com todos os produtores mundiais.

Inicialmente, destinada à produção de fibras têxteis standardizadas, com uma capacidade de 12.500 ton/ano nos tipos básicos de rama e cabo acrílico, a FISIFE tem vindo a tornar-se, gradualmente, numa empresa produtora de fibras acrílicas especiais, particularmente fibras pré-tintas, funcionais e para aplicações técnicas, com uma produção actual de cerca de 55.000 ton/ano.

De modo a concretizar uma política e estratégia de desenvolvimento aplicado, surgiu uma forma de criar meios que permitissem seguir uma via própria de progresso, conseguida no início de 1999 através do começo do funcionamento da Unidade Piloto onde têm sido desenvolvidas algumas fibras especiais e novas tecnologias como por exemplo o *gel dyeing* e a fibra flat. A aposta na Inovação e Desenvolvimento, com o objectivo de oferecer uma gama de produtos mais diversificada e maior valor acrescentado, foi reforçada com vista num ganho de competitividade no mercado global com desenvolvimento de fibras para aplicações técnicas fora do sector têxtil tradicional. Com este intuito, foi projectada em 2008 uma instalação piloto de produção de fibra de carbono, em protocolo com a empresa Norte Americana Harper International e concluída em Julho de 2010.

Presentemente, face ao mercado altamente competitivo onde opera, a Fisife opta por uma estratégia de inovação e pesquisa sistemática de novas aplicações para a fibra acrílica em novas necessidades nos segmentos actuais, havendo uma alteração no paradigma da empresa dando prioridade à qualidade e sofisticação dos produtos comercializados e não na quantidade produzida, visando sair gradualmente do sector têxtil e entrar nas chamadas aplicações técnicas, em que as fibras de carbono são o expoente máximo.

O aumento de produção foi conseguido através dos ganhos de produtividade alcançados por optimização e melhoria contínua dos processos de forma a aumentar a competitividade e a consolidação da posição no mercado, em paralelo, conseguiu-se ainda a melhoria dos níveis de qualidade, desempenho ambiental e de segurança, o que torna a instalação mais eficiente e eficaz, permitindo melhorar o seu desempenho.

A cultura organizacional, desenvolvida actualmente pela FISIFE, apoiada na inovação e criatividade culminou com o relançamento de uma empresa dinâmica e fortemente orientada pelo desenvolvimento tecnológico.

Foi dado ao desenvolvimento tecnológico presente nesta empresa que a tornou atractiva para o Grupo SGL – The Carbon Company, que acabou por adquiri-la no mês de Março, deste mesmo ano, com a posterior aquisição de 100% do seu capital social.

O SGL Group é líder mundial na produção de artigos e materiais de carbono, desde produtos de carbono e de grafite até fibras de carbono e materiais compósitos. As competências do SGL abrangem o domínio de tecnologias de alta temperatura, incluindo a implementação de *know-how* de aplicações de engenharia adquirido ao longo de vários anos. Os materiais de carbono produzidos combinam várias características únicas, tais como uma boa condutibilidade térmica e de energia, resistência ao calor e à corrosão, assim como leveza, e ao mesmo tempo, alta firmeza.

Como produtor de fibra de carbono, o SGL procura integrar a FISPE no ramo de negócio de Fibras de Carbono e Materiais Compósitos, na Unidade Comercial de Fibras de Carbono & Materiais Compósitos (BU CF/CM), como unidade de produção de matéria-prima para fibras de carbono.

Para a produção de precursor, algumas das linhas de produção têxtil já existentes na FISPE serão gradualmente convertidas e ampliadas, mantendo, assim, o actual fabrico de fibras têxteis e aplicações técnicas especiais.

1.1 Áreas Fabris

A FISPE desenvolve diferentes actividades na sua instalação para o processo de produção de fibra acrílica e fibras técnicas. Este processo requer diferentes operações organizadas (ver Figura 1), com produções distintas, que comunicam entre si.

Na organização da empresa relativamente à estruturação das áreas fabris, verifica-se que existem áreas directamente ligadas à produção, descritas sumariamente de seguida, e áreas de apoio e controlo de qualidade, como os Laboratórios que estão equipados de forma a poder realizar ensaios químicos, físicos, têxteis e controlo de reprodução de cores, de forma a avaliar os parâmetros de especificação de qualidade de matérias-primas, produtos intermediários e controlo do produto final, bem como oficinas com competências para actuar em diferentes áreas, não só como a manutenção mecânica, eléctrica e de equipamentos, mas também a capacidade para realizar a calibração e verificação metrológica dos equipamentos de medição e monitorização utilizados no processo fabril.

1.1.1 Produção de Polímero, Solvente e Utilidades – PSU

1.1.1.1 Área de Recuperação de Solvente (SR)

Nesta área são recebidas as soluções aquosas do solvente, provenientes da Área de Extrusão, que serão separadas na operação unitária de destilação para recuperação de solvente e água, que posteriormente serão reencaminhados para as áreas DP e SP. Esta etapa compreende ainda uma remoção e recuperação de impurezas sólidas e de produtos resultantes da hidrólise do solvente, respectivamente.

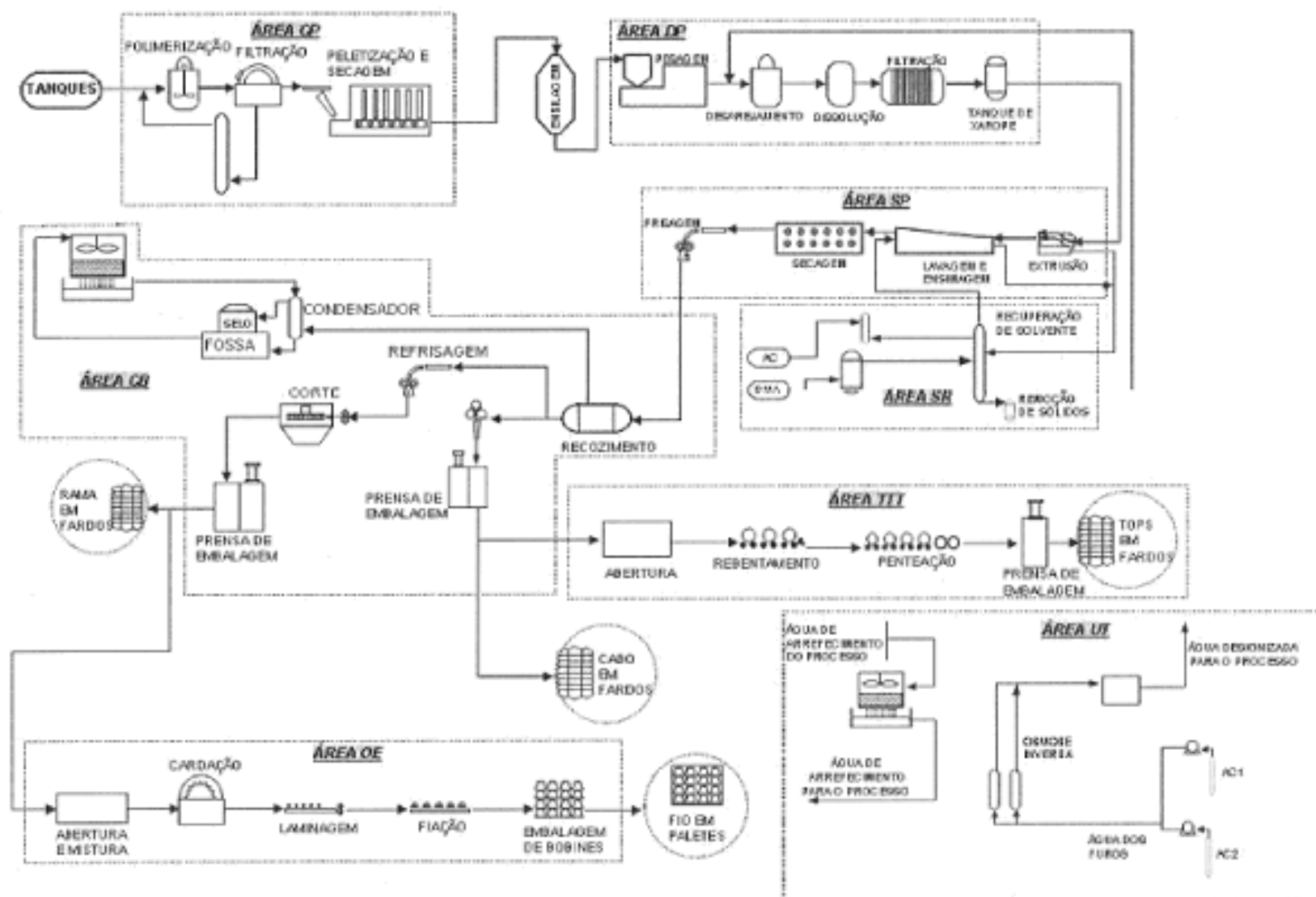


Figura 1.1 - Diagrama do Processo, simplificado, Atualmente implementado na FISIFE

1.1.1.2 Parque de Tanques (TF)

O parque tanques possibilita a armazenagem de Matérias-Primas Principais e Secundárias de Fluxo Contínuo, e são, respectivamente, usadas nas áreas de polimerização (CP) (monómeros de polimerização) e o armazenamento temporário de produtos intermédios líquidos (água recuperada, solvente e soluções aquosas de solventes).

1.1.1.3 Área de Utilidades (UT)

Esta área dispõe de utilidades necessárias ao funcionamento fabril, possuindo instalações para produção e fornecimento de água de refrigeração, água desionizada produzida numa unidade de osmose inversa, azoto, ar comprimido e ainda uma instalação, a FIGISEN, unidade de cogeração (empresa juridicamente autónoma detida em 51% pela EDP, e os restantes 49% pela FISIFE), que fornece vapor necessário para a produção de fibra.

1.1.1.4 Área de Polimerização Contínua (CP)

A unidade de polimerização contínua realiza a produção do polímero de acrilonitrilo para a produção das fibras. Esta recebe da área TF o monómero e ainda o comonómero, usado em menor percentagem, que passam numa pré-etapa de mistura dos monómeros frescos com monómeros recuperados, que posteriormente serão encaminhados para os reactores que, por polimerização em dispersão aquosa, com condições controladas e na presença de vários aditivos, se obtém uma suspensão de polímero.

À solução aquosa de polímero é adicionado um inibidor, de forma a para a reacção, que de seguida será encaminhado para uma coluna de *stripping* onde o polímero é recuperado e posteriormente lavado num filtro de vácuo. Este polímero sofrerá ainda algumas alterações até ser armazenado na forma de pó fino em silos de armazenagem (PS).

1.1.1.5 Parque de Silos (PS)

Na área PS existem cinco silos de armazenagem destinados a receber o polímero em pó fino que foi triturado no moinho de martelos partindo de *pellets*, por transporte pneumático, sendo quatro deles destinados a Polímero de qualidade normal e um para armazenar Polímero de qualidade inferior. Este polímero será então encaminhado para a área DP para preparação do xarope.

1.1.2 Produção de Produtos Intermédios – PPI

1.1.2.1 Área de Preparação de Xarope (DP)

Nesta área o polímero em pó fino, proveniente dos silos de armazenagem, será continuamente misturado com solvente recuperado arrefecido, de forma a originar uma suspensão. Esta última será aquecida para permitir a dissolução do polímero que forma um Xarope Brilhante de elevada

viscosidade. Este será seguidamente filtrado através de um conjunto de filtros de prensas, permitindo assim uma melhor mistura.

Em parte do Xarope Brilhante pode ser alternativamente injectada uma suspensão de um deslustrante previamente preparada no sistema de preparação da suspensão de dióxido de titânio para permitir a produção de Xarope Mate.

1.1.2.2 Área de Extrusão – Spinning (SP)

O xarope proveniente da área DP é encaminhado para máquinas de extrusão onde é extrudido através de fieiras para banhos que contêm a mistura água-solvente, onde ocorre a coagulação dos filamentos.

Os filamentos coagulados são agrupados em fitas e de seguida estirados e lavados para remoção de solvente. Para produção de fibras tinta é ainda possível o tingimento da fibra em linha por aplicação de uma mistura de corantes catiónicos preparada para obter a cor pretendida. Adicionalmente sofrem um tratamento com agentes de acabamento, são secos em rolos secadores, frisados e por fim recolhidos num contentor. Para a área SR serão encaminhados os efluentes dos banhos de coagulação e as águas de lavagem.

1.1.2.3 Tinturaria

Para a produção de fibra *gel-dyed* é alimentado a uma cuba, por onde passa a fibra depois de coagulada, uma mistura de corantes preparadas na cozinha de corantes onde estes são armazenados e são preparadas as misturas que serão então alimentadas às linhas de extrusão.

A mistura de corantes é tipicamente composta por diversos corantes, combinados de acordo com uma receita testada nos Laboratórios na área de reprodução de cores, um dispersante e ainda água desionizada produzida nos módulos de osmose inversa, em que estes últimos são doseados pelo respectivo braço.

A produção da fibra *gel-dyed* é conseguida através de um tingimento em linha, por aplicação da mistura de corantes enquanto a fibra ainda está na forma de “gel”. Na produção desta fibra é fundamental garantir a qualidade e uniformidade das cores produzidas, havendo para tal um seguimento de procedimentos especiais.

1.1.3 Produção de Produtos Acabados – PPA

1.1.3.1 Área de Corte e Embalagem (CB)

Na Área de Corte e Embalagem, a fibra originada na Área SP sofre inicialmente um tratamento térmico com vapor em autoclaves para eliminar as tensões internas da fibra e melhorar as suas propriedades físicas. Desta área podem sair fibras em duas formas, em cabo, fibra que depois de ser recozida é embalada, e em rama, fibra que após o período inicial no autoclave volta a ser frisada e é

cortada no comprimento desejado, onde é posteriormente encaminhada para os armazéns de produto acabado.

1.1.3.2 Área de Conversão de Cabo – Tow-to-top (TTT)

Parte do cabo produzido na Área CB pode ser transformada através de um conjunto de estiramentos controlados e convertido numa mecha contínua de fibras rebentadas. Estas são misturadas e penteadas obtendo-se assim uma mecha final top.

1.1.4 Produção de Fio – Fiação Open-End – OE

A fibra em forma de rama proveniente da Área CB é aqui tratada para produção de fio têxtil 100% acrílico, onde é sucessivamente submetida a abertura, cardação, passagem em laminadores, fiação OE e, finalmente, é ainda feita a embalagem das bobines de fio produzidas.

1.1.5 Instalação Piloto – IP

1.1.5.1 Instalação Piloto 1

Nesta área de aposta na inovação e expansão de área de negócios, é possível realizar ensaios de desenvolvimento aplicado e optimização de processos com vista à produção de novos polímeros para produção de fibras especiais com a optimização de parâmetros de processo nas áreas CP, DP e SP, para uma melhora de determinadas características da fibra acrílica, e de fibras técnicas com especial relevância aos precursores de fibra oxidada e de carbono.

1.1.5.2 Instalação Piloto 2

Esta instalação surgiu como uma ampliação da IP1, e como tal com o mesmo objectivo de inovação e desenvolvimento. Aqui encontram-se equipamentos específicos para a realização de ensaios de oxidação e de carbonização para produção de fibra oxidada e de carbono, que permitem testar o precursor de fibra de carbono em desenvolvimento pela FISIFE, desenvolver novas fibras de carbono, e ainda estabelecer relações privilegiadas e de confiança com clientes de fibras técnicas.

Para controlo dos parâmetros de qualidade, como propriedades mecânicas e físicas, mais uma vez, surgem os Laboratórios para determinação destes parâmetros que permitem uma avaliação das condições do processo, com vista à optimização.

2. Introdução

Como aposta no crescimento e na inovação, a FISIFE desenvolve, de momento, novas fibras sintéticas como precursor de fibra oxidada (FOX) e de carbono (FC) e ainda o desenvolvimento da produção destas últimas. A viabilidade do projecto prende-se com as características destas últimas. O carbono, por ter propriedades únicas, é indispensável na produção de aço, alumínio e sistemas de energia renováveis.

As fibras de carbono aumentam o desempenho das turbinas eólicas, reduzem o peso dos aviões, carros e materiais desportivos, têm a particularidade de substituir outros materiais e contribuir para a redução de emissões de CO₂.

Pela variedade de aplicações que a fibra de carbono possui, a sua produção industrial tem vindo a crescer largamente ao longo das últimas décadas. Assim, a exploração industrial de produção de fibra de carbono torna-se bastante atractiva.

Para a produção de fibras de carbono, o precursor de fibra, (PFC), terá de sofrer uma etapa de **Estabilização Oxidativa**, que produz uma fibra oxidada. A FOX, que pode ser produzida por um precursor de fibra oxidada, será posteriormente tratada para produzir fibra de carbono, que apesar de ser um produto intermediário é um produto de elevado valor comercial.

As aplicações da fibra oxidada devem-se aos benefícios das suas características, como o elevado Índice de Oxigénio Limitante (LOI), excelente classificação quanto à flamabilidade (EN 532/533), alta estabilidade térmica e resistividade eléctrica, elevada força mecânica e ainda com propriedades têxteis.

A fibra oxidada, por ser o iniciante da fase de carbonização para produção de fibras de carbono, tem de cumprir algumas normas para garantir a qualidade da fibra de carbono final.

Tendo em mente a infinidade das áreas de aplicação da fibra oxidada e de carbono, de acordo com as suas características, como etapa no desenvolvimento destes produtos na FISIFE, a caracterização da fibra produzida nas instalações do IP torna-se indispensável.

Assim, surgiu a oportunidade de realizar nas instalações da empresa, na área de desenvolvimento piloto, um estágio com uma duração de 6 meses, com início em Fevereiro do presente ano, como desfecho do plano curricular do Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica, em que um dos propósitos deste trabalho seria caracterização da fibra oxidada produzida como forma de controlo de processo e de qualidade.

Define-se como etapa fulcral do seguinte trabalho, a análise de diversas amostras convertidas em diversas condições operatórias que serão seguidamente enumeradas:

- i. Amostras com diferentes tempos de residência de estabilização oxidativa, para avaliação da extensão de reacção;
- ii. Amostras, para uma análise comparativa, conseguidas após a etapa final de oxidação com:
 - Origem em diferentes precursores de fibra PAN;

- Diferentes Temperaturas de Operação (última zona);
- Diferentes velocidades de estiramento.

A **Fibra Oxidada**, obtida no processo de estabilização oxidativa da fibra precursora sofre reacções químicas que provocam a alteração da sua cor. Esta alteração deve-se às reacções de ciclização e aromatização que ocorrem. Deste modo, uma das formas de caracterização da fibra oxidada é a avaliação da extensão das reacções, em que um maior avanço permite ter um rendimento em carbono superior, condição necessária para uma fibra de carbono de melhor qualidade.

A extensão da reacção neste trabalho será avaliada recorrendo a duas análises, uma quantitativa e outra qualitativa. A primeira será considerando o calor libertado durante a combustão da fibra, através de análises de DSC, enquanto a segunda será por meio da análise de infra-vermelhos para observação dos grupos funcionais presentes por FTIR, e ainda com a determinação da densidade da fibra produzida.

Na espectroscopia de Infra vermelhos com Transformada de Fourier (FTIR), será usada a técnica de DRIFTS, em que apesar de, neste caso, não possibilitar uma avaliação quantitativa, permite obter uma boa análise qualitativa, facultando a identificação dos **Grupos Funcionais** presentes nas fibras.

Na técnica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) a grandeza quantificada será o **Índice de Aromaticidade** (AI), medida directa da ciclização do polímero, conseguido através da integração da curva obtida por DSC. Para a integração das curvas serão estudados quatro métodos com variação na linha de base considerada.

Para a construção desta linha de base considerar-se-á a possibilidade desta ter duas progressões possíveis:

- Linear;
- Sigmoidal.

Após esta consideração, ter-se-á em conta o início da construção dessa mesma linha. Para cada andamento (Linear e Sigmoidal), serão considerados dois pontos de partida: um através da consideração do observador de quando será de facto o ponto de partida; e outro de acordo com a temperatura de *on-set* da reacção de combustão.

Para além de um método quantitativo, o DSC permite ainda uma análise qualitativa das amostras através da sobreposição das curvas obtidas, o que possibilita inferir sobre o avanço da reacção apenas pela observação dos termogramas obtidos.

Uma avaliação indirecta da extensão da reacção é a **Densidade** da fibra produzida. Uma vez que a reacção de ciclização produz um polímero com cadeias mais compactadas, isto traduzir-se-á na produção de uma fibra mais densa, assim, para fibras com uma densidade mais elevada, podemos objectivamente afirmar que se trata de uma fibra em que o rendimento em carbono é mais elevado e

que, por isso mesmo, à partida, teremos uma fibra de carbono com melhores propriedades mecânicas.

A análise da densidade será feita com o auxílio de um picnómetro de gás, em que a primeira etapa do trabalho a desenvolver será a consolidação do método actualmente utilizado na empresa.

A revisão do método será realizada considerando o estudo dos factores de variação da incerteza da densidade medida. Para tal, considerar-se-á o seguinte diagrama causa-efeito:

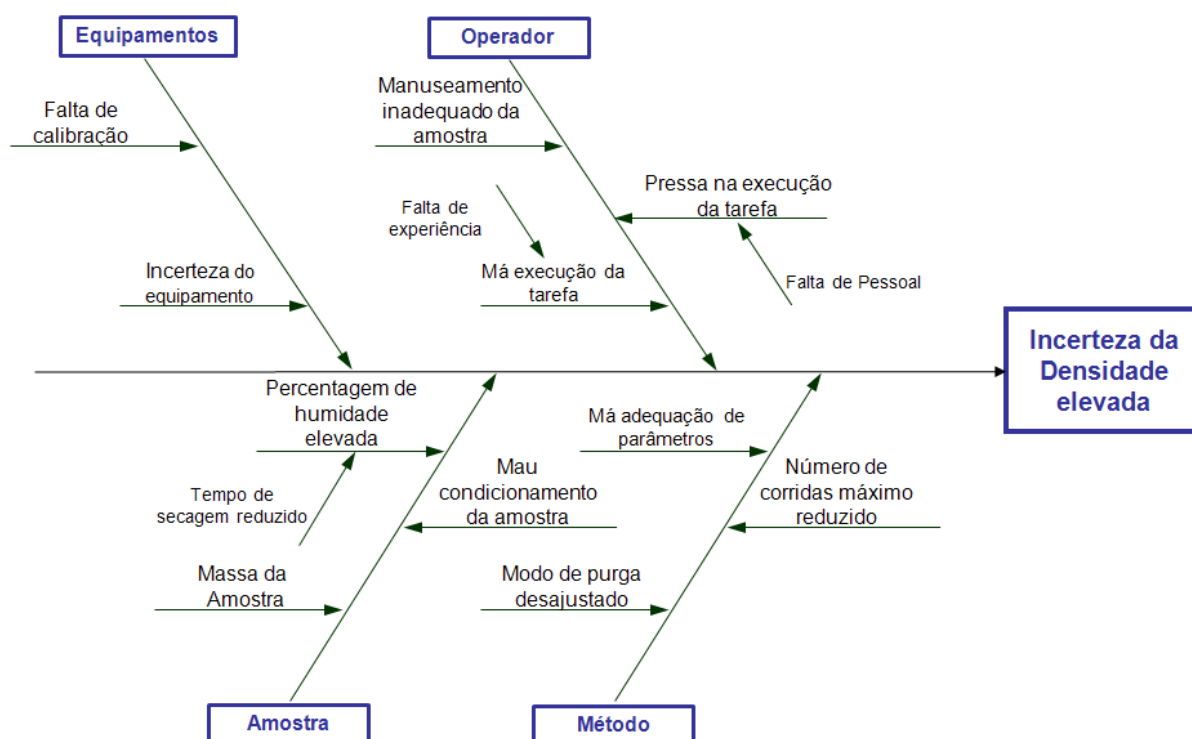


Figura 2.1 - Diagrama causa-efeito para a medição da densidade

Com as condições de análise conseguidas na primeira parte de estudo do método, seguir-se-á a caracterização da fibra, desde o precursor à fibra oxidada.

Um dos estudos a realizar incluirá amostras que compõem a etapa de estabilização oxidativa. Com o móbil de caracterizar a fibra produzida no decorrer desta etapa procurar-se-á encontrar uma correlação matemática para a determinação de densidades à saída das diferentes zonas.

A característica das fibras oxidadas que possibilita uma multitude de aplicações é a sua baixa inflamabilidade. O facto de a fibra ser ignífuga em condições atmosféricas deve-se ao teor de oxigénio atmosférico presente ser baixo, pelo que um dos parâmetros usados para avaliar a qualidade da FOX produzida é determinar qual o **Índice de Oxigénio Limitante (LOI)**.

Para caracterizar a fibra proceder-se-á à determinação do valor de LOI para diferentes amostras pela adaptação da norma ASTM D 2863-06a.

Este trabalho visa ainda elaborar uma proposta de um mecanismo reaccional para as reacções presentes na etapa de estabilização oxidativa, em que este será inferido após a análise comparativa das curvas obtidas no DSC e dos interferogramas conseguidos pela técnica de FTIR, mas com maior incidência nesta última.

Finalmente realizar-se-á a análise comparativa das diferentes amostras. Aqui, serão usadas as técnicas mencionadas, com excepção do FTIR, que apenas será usado para avaliação do avanço da oxidação.

A análise comparativa será feita no sentido de tentar indicar as melhores condições de operação, e também, o precursor que produz a fibra oxidada com as melhores propriedades.

Por fim, para uma melhoria no desenvolvimento de processo, na perspectiva de redução do tempo de caracterização da fibra oxidada produzida, o objectivo colocado foi a procura de correlação dos parâmetros anteriormente analisados, nomeadamente entre a densidade e o Índice de Aromaticidade.

3. Fibras de Carbono

3.1 História e Desenvolvimento

As fibras de carbono foram anunciadas acerca de 30 anos como um dos mais promissores materiais a serem usados em compósitos. Todavia, as fibras de carbono não são decididamente um material novo, apesar de ter sido apenas nessa altura provado tratar-se de um material útil para o reforço.

Em 1877, Thomas Alva Edison redirecionou a sua atenção para a lâmpada eléctrica incandescente, onde foi necessário um período de 15 meses para que Edison e os seus associados construíssem diferentes tipos de gerador, tentando mais de 1600 tipos de material, desde o papel e linha de pesca ao material celulósico, e, inacreditavelmente, um fio de cabelo da barba de um escocês ruivo. Até que, eventualmente, a 21 de Outubro de 1879, Edison teve a ideia de carbonizar um laço de fio de algodão vulgar, que brilhou no vácuo por mais de metade daquele mesmo dia. Este filamento foi mais tarde substituído por cartão da Bristol carbonizado que queimava durante 170 horas, tendo chegado assim à lâmpada incandescente, patenteando o uso de fibras de carbono como o material do filamento das suas lâmpadas eléctricas em 1880 [1].

Em 1889, Hughes e Chambers patentearam o processo para produção de filamentos de carbono a partir de uma mistura de metano e hidrogénio pirolisado, contudo o processo não era económico. Um melhoramento foi mais tarde feito, em 1909 por Whitney, que produziu um produto com um núcleo de carbono impuro rodeado por uma camada externa de carbono pirolítico, posteriormente convertido numa forma mais grafitica, permitindo alguma melhora nas propriedades eléctricas, mas a fibra permaneceu fraca e muito brilhante [1].

Em 1950, R. C. Houtz, aqueceu Orlon¹ durante 16 a 20 horas em ar a 200°C. A fibra sofreu uma série de variações de cor passando de branco para amarelo, castanho e finalmente preto. Esta fibra mostrava ser não inflamável e quando posta à chama de um bico de Bunsen não queimava. Apesar da fibra brilhar e perder cerca de 30% em massa, não derretia nem deformava. Observou-se que esta fibra era insolúvel num grande número de bons solventes para o PAN, e apresentavam uma grade absorção de humidade e de ácidos minerais, sugerindo a presença de grupos básicos. Este Orlon preto foi o primeiro exemplo de fibra PAN oxidada e apenas após 10 anos surgiu o interesse comercial de uma fibra oxidada.

Os filamentos de carbono usados por Edison tinham propriedades mecânicas fracas, mas durante os anos 50, nos EUA, houve um impulso para produzir graus de fibra de carbono mais fortes a partir de Rayon² e de outros precursores. Este impulso foi causado pelo advento do programa espacial, apoiado fortemente por agências governamentais americanas.

A Companhia Nacional de Carbono e a divisão da Union Carbide tinham, em meados de 1959, introduzido um tecido de carbono feito pela carbonização de Rayon, sendo seguido por feltros e

¹ Fibra de poliacrilonitrilo (PAN) produzida pela Dupond

² Fibra Rayon - fibra manufacturada a partir de celulose regenerada

*battings*³ em 1960, e no ano seguinte, por desenvolvimento em quantidade de fio, havendo três formas básicas de fio, vulgarmente chamado por carbonáceo, carbono e grafite.

W. T. Soltes descreveu uma técnica para a conversão térmica de material celulósico, como o algodão, Rayon, cânhamo ou linho, num processo de duas etapas na ausência de oxigénio para dar um têxtil de carbono que possuía condutividade térmica. Este processo foi posteriormente adquirido comercialmente pela Union Carbide.

C. E. Ford e C. V. Mitchell da Union Carbide patentearam um processo melhorado, em que o material celulósico era carbonizado sob um processo de aquecimento controlado conseguindo ainda que ocorresse uma grafitação significativa. Este tratamento podia ser usado para mono-filamentos Rayon, fios celulósicos ou material têxtil Rayon pré-tecido. O produto era altamente flexível comparativamente aos filamentos das lâmpadas comercializadas, produzidas pelo processo de Edison e Whitney [1].

Uma equipa liderada por Shindo do Instituto de Pesquisa Industrial em Osaka foi a primeira a fazer fibras de carbono a partir de fibras PAN, apresentando patentes em 1951 e em 1962. A patente aclamava que quando uma fibra PAN (3 *denier Exlan*⁴ brilhante a partir de um copolímero com 90% de conteúdo em acrilonitrilo) era, preferencialmente, pré-aquecida em ar a 170-200°C antes da carbonização, eram obtidas fibras de carbono com uma força de 1 GPa.

No trabalho subseqüentemente publicado em 1961, foi possível estabelecer grande parte das regras base para as produções actuais de fibras de carbono processadas através de PAN, mas, infelizmente, Shindo e a sua equipa falharam ao não explorar o significado comercial do seu trabalho, apenas tendo patenteado o processo usado [1].

O elevado potencial da força das fibras de carbono foi conseguido em 1963 num processo desenvolvido por W. Watt, L. N Phillip, e W. Jonhson da Royal Aircraft Establishment (RAE), em Farnborough, Hampshire. O processo foi patenteado pelo Ministério da Defesa do Reino Unido e então licenciado pela Corporação Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (NRDC) a três empresas britânicas: a Rolls Royce, que já produzia fibra de carbono, a Morganite e a Courtaulds. Estas foram capazes de criar instalações para a produção industrial de fibras de carbono em alguns anos, e a Rolls Royce tirou vantagem das novas propriedades do material para entrar no mercado Americano com o seu motor aeroespacial.

Considerando as descobertas da patente da RAE de 1968, é possível sumariar as principais conclusões [1]:

1. A temperatura de oxidação tem de ser controlada abaixo da temperatura à qual ocorrem reacções de oxidação descontroladas;
2. O grau de oxidação tem de ser suficiente para penetrar o centro da fibra de carbono;
3. O encolhimento em comprimento tem de ser restrito durante a oxidação, ou até algum estiramento deve ser aplicado às fibras durante a oxidação;

³ Tecido usado no fabrico de kilts e feltros

⁴ Fibra acrílica produzida pela empresa japonesa Exlan

4. Após a etapa de oxidação não é necessário aplicar qualquer tensão nas etapas seguintes de carbonização.

Num estudo à estabilização oxidativa da fibra PAN produzida pela Courtaulds, desenvolvido pela Rolls Royce, sugeriu-se que a estabilização dimensional da fibra pré-oxidada era devido às ligações de hidrogénio, e a estrutura poderia ser representada da seguinte forma:

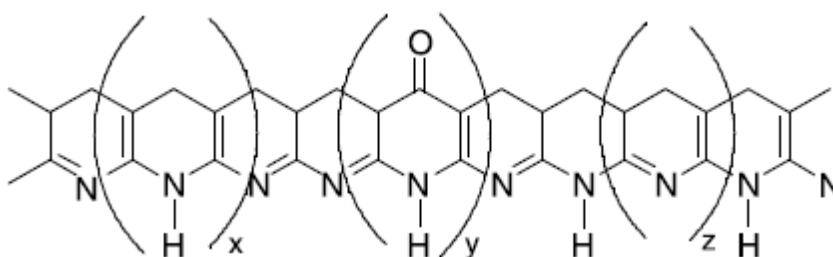


Figura 3.1 - Estrutura dimensional da fibra PAN Courtaulds pré-oxidada, sugerida pela Rolls Royce

A Figura 3.1 mostra que estão presentes três estruturas diferentes de anéis: a dihidropiridina (x), a 4-piridina (y) e um totalmente aromatizado (z), em que as quantidades relativas dependem do tempo, da temperatura e da atmosfera das condições de oxidação.

Durante os anos 70, o trabalho experimental para encontrar matérias-primas levou à produção de fibras de carbono a partir de um *pitch*⁵ (PBCF) de petróleo derivado do processamento de óleos. Estas fibras continham cerca de 85% em carbono e tinham uma excelente força flexural.

O trabalho inicial, feito por Ohtani na Universidade de Gunma, estabeleceu um método para obter fibras de carbono de propósito geral à base de *pitch* (GPCF). O primeiro produto feito a partir de *pitch* foi conseguido através da pirólise de policloreto de vinilo (PVC) a 400°C em atmosfera de azoto, que podia facilmente ser fundido a fiado entre 200 e 370°C, e então convertido a uma fibra infusível por um tratamento oxidativo [1].

Em 1973 a Companhia Química Kureha desenvolveu um processo comercial para PBCF, enquanto a introdução de fibra de elevada performance (HPCF) foi conseguida pela Union Carbide que iniciou uma pesquisa intensa e desenvolvimento para melhoria do processamento de *pitch* mesofásico (MP), mais grafitico, possibilitando a produção de fibras de carbono com grandes propriedades mecânicas [1].

⁵ *Pitch* é o nome geral para a substância alcatroada (mistura complexa de centenas de hidrocarbonetos aromáticos), sólida à temperatura ambiente e que pode ser obtida a partir de várias fontes como da refinaria de petróleo (o asfalto), da destilação destrutiva do carvão, da pirólise do PVC ou de compostos heterocíclicos como o antraceno e o naftaleno

3.1.1 Mercado das Fibras de carbono

O mercado de carbono desenvolveu-se fortemente desde o início dos anos 70. Dado à elevada procura, já esperada, na energia, desporto/entretenimento e nos segmentos da viação, deverá manter-se de igual forma dinâmico no futuro [2].

A evolução do Mercado das fibras de carbono pode ser dividido em quatro fases distintas, começando com a emergência do mercado no início dos anos 70 até metade dos anos 80 (ver Figura 3.2).

A Procura das fibras de carbono começou nas aplicações desportivas, como as canas de pesca, e alargou para peças secundárias de aviões. Nos anos 80, o mercado cresceu com a vantagem de novas aplicações, maioritariamente no sector do desporto e entretenimento com raquetes de ténis, tacos de golfe, e na aviação com peças principais. Observou-se também o progresso no processo de conversão das fibras de carbono, com novas tecnologias bem-sucedidas, particularmente na moldagem. De 1994 a 2003, as aplicações industriais desenvolveram-se no sentido da produção de tanques a elevadas pressões, construção de navios, engenharia civil, etc. Esse período ficou também marcado com crises esporádicas ligadas à situação internacional (Guerra do Golfo e o 11 de Setembro) que destabilizou, temporariamente o mercado. Contudo, sem alterar a tendência de crescimento geral. A partir de 2004 ocorreu um *boom* na procura juntamente com a rápida expansão do sector da indústria.

Com o aumento abrupto do preço do petróleo, as fibras de carbono alargaram a sua área de aplicações para a produção de energia, como as turbinas eólicas, *fuel cells* e ultracentrifugação, e ainda a ter um papel mais importante na nova geração do Airbus A380, A350 e o avião Boeing 787, que são mais leves e por tal mais eficientes a nível de combustível.

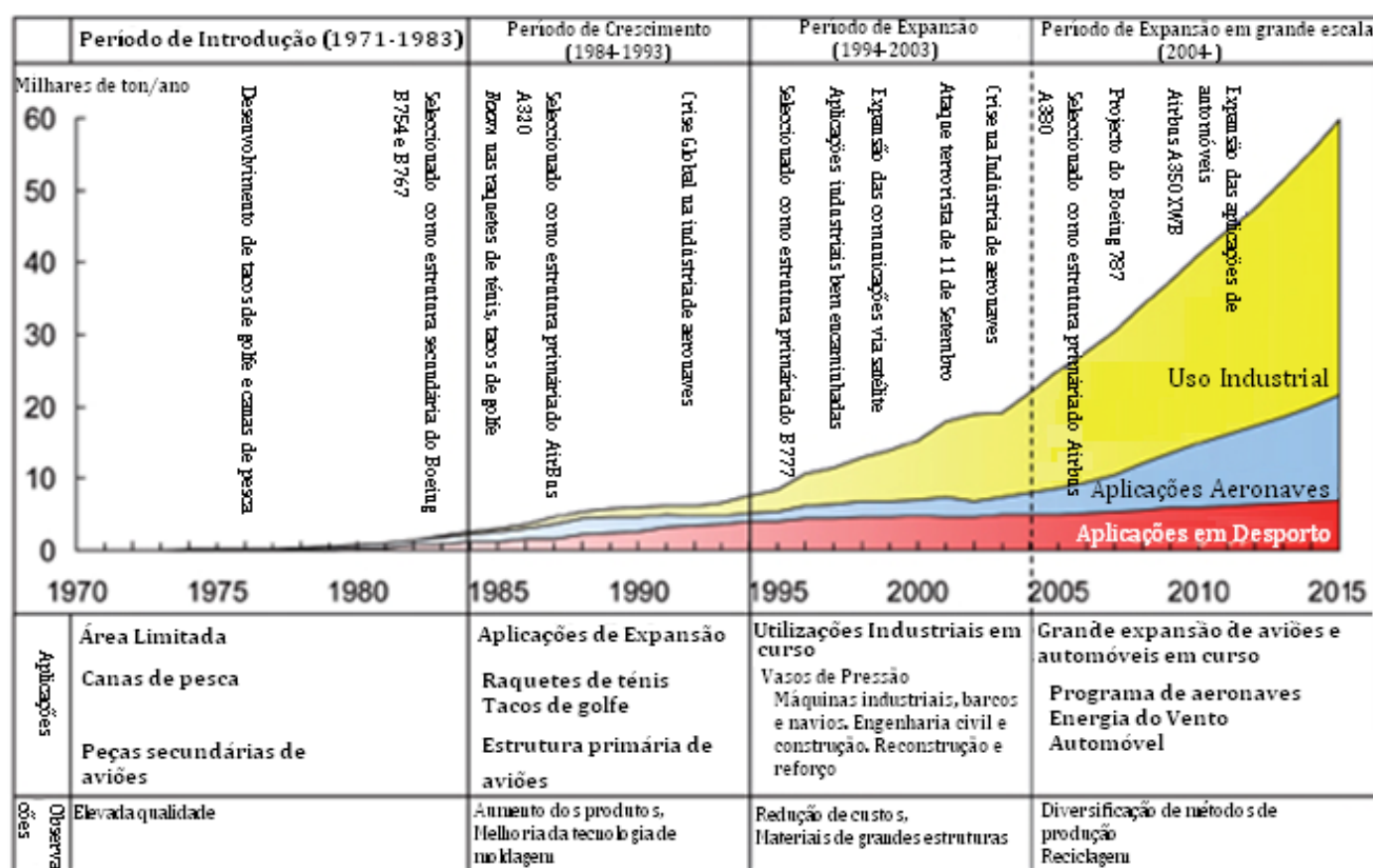


Figura 3.2 - Evolução do mercado de fibra de carbono Adaptado de [2]

Apesar dos rescaldos da presente recessão global, observam-se mudanças ligeiras no mercado de fibra de carbono. Projecções indicam (ver Figura 3.3) que o desenvolvimento no mercado surge do crescimento das aplicações industriais (13%), que é inferior ao da aviação aeroespacial (16%), e este crescimento é justificado pelos novos programas que possuem um grande consumo de materiais compósitos e de fibras de carbono, em especial, o modelo 787 *Dreamliner* da Boeing, e ainda o Airbus A350 XWB construídos com estruturas de materiais compósitos, 50 % e mais de 50 %, respectivamente [2]. A perspectiva é que o uso de fibras de carbono em aeronaves continue com um forte crescimento após 2012, visto as actuais aeronaves encontrarem-se perto do fim de vida e a taxa de renovação de aeronaves ou remodelação poder acelerar nos próximos anos.

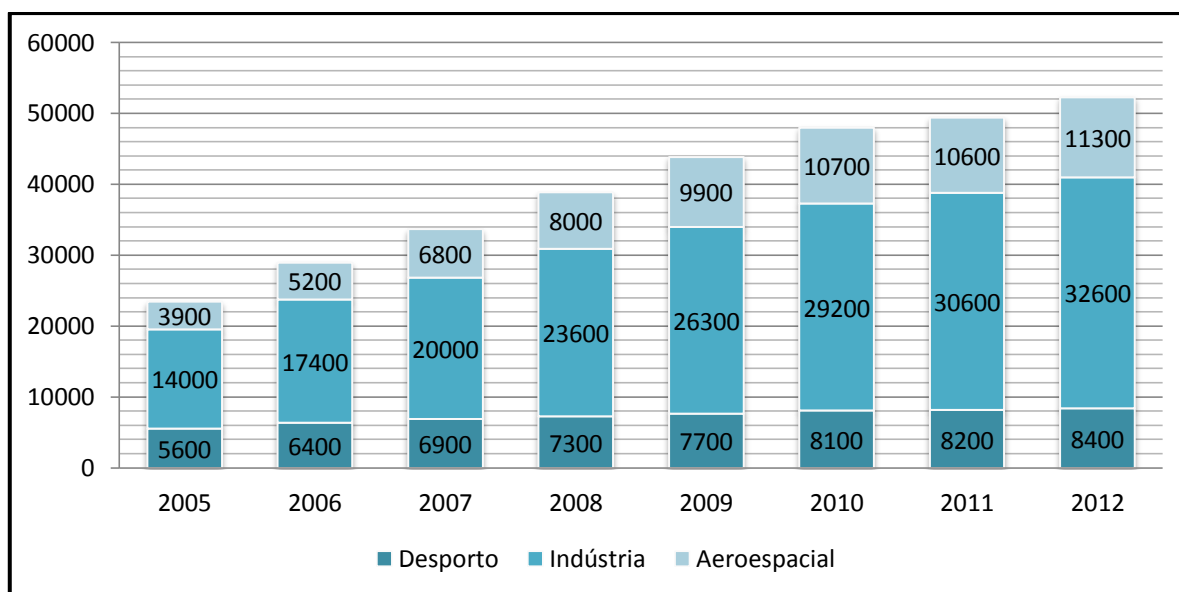


Figura 3.3 - Projecção da procura de fibra de carbono (ton) por segmento de mercado, entre 2005 e 2012
Adaptado [2]

3.1.1.1 Produção de Fibras de Carbono

Nesta fase de crescimento do mercado surgem vários consumidores de fibra em massa, de quase todos os sectores de mercado, prontos para testar compósitos de carbono numa enorme gama de aplicações. Assim, desde o início do mercado que a pergunta do que é um compósito tem vindo a mudar. A questão que agora é colocada é se a fibra é produzida em quantidades suficientes para sustentar o crescimento do mercado de procura.

Em resposta à questão colocada, Tom Haulik, director de vendas da Hexcel⁶ afirma que existe um forte optimismo, uma vez que os produtores de fibra de carbono encontram-se actualmente a investir em novas inovações que deverão aumentar a capacidade e o desempenho, enquanto encontram soluções para aplicações sensíveis ao custo.

Dois termos são usados para expressar as capacidades de produção de fibra de carbono. Um é o "*nameplate capacity*" (capacidade nominal), que corresponde à capacidade máxima teórica da unidade, o outro é "*output capacity*" (capacidade produtiva) ou "*mix load capacity*" (mistura de carga de capacidade), que corresponde à real capacidade para produzir uma gama completa de fios (1k, 3k, 6k, 12k, etc.), com uma taxa de actividade de 100%.

De acordo com o consultor industrial Anthony J. Roberts⁷ na conferência anual de Fibra de Carbono de 2011, da CompositesWorld em Washington D.C., a capacidade nominal total dos maiores produtores de PAN para o ano de 2012 será de 112.500 ton, sofrendo um aumento de 12.000 até 2020 (ver Tabela 3.1). O consultor refere que a capacidade produtiva real varia entre 60% a 70% do

⁶ Empresa produtora de fibra de carbono e materiais compósitos, sediada em Stamford – Connecticut.

⁷ Anthony J. Roberts consultor industrial na Empresa de Consultoria AJR;LLC, localizada em Lake Elsinore - Califórnia.

valor da capacidade nominal devido à eficiência do processo que depende do comprimento da fibra (a menor eficiência/maior quebra ocorre para fibras de comprimentos pequenos). A apresentação das capacidades para diferentes tamanhos não foi considerada por Tony Roberts, pois este considera que os produtores passarão a produzir grandes cabos (acima de 24K) para ir de encontro com a procura industrial, salientando a nova série de fibra de 60K, P330, da Mitsubishi Rayon (MRC), como sendo uma fibra que estabelece um novo padrão industrial em termos de desempenho.

Tabela 3.1 - Projecção da capacidade nominal dos produtores de fibra de Carbono à base de PAN (ton)
Adaptado de [3]

Produtor/Ano	2011	2015	2020
Toray	19.000	21.000	21.000
Zoltek	14.000	16.000	18.000
Toho	13.900	13.900	13.900
Mitsubishi	13.000	13.000	13.000
China (combinado)	9.200	10.000	10.000
Hexcel	7.500	8.500	8.500
Formosa Plastics	8.000	8.000	8.000
SGL Carbon	7.900	10.000	10.000
Cytec	2.300	4.000	4.000
AKSA	1.800	3.600	4.000
Hyosung	<1000	2.000	8.000
Outros	<1000	1.000	1.100
SABIC	0	1.500	5.000
Total	97.500	112.500	124.500

Atendendo à previsão da procura de fibras de carbono, o já referido consultor, acredita que os fornecedores terão que produzir, para a próxima década, mais do que a capacidade nominal que apresentam (valores reflectidos na Tabela 3.2), pois pensa que se o crescimento da procura continuar de igual forma vigoroso, esta irá exceder a capacidade de produção já no ano de 2015.

Uma forma para reforçar a produção de fibra de carbono de modo a ir de encontro à procura poderá ser através da reciclagem. A incorporação de fibras recicladas tem sido desenvolvida pela empresa de Materiais Inovação e Tecnologia (MIT, Fletcher, Carolina do Norte). Outro modo seria através do desenvolvimento de um precursor, que não o PAN, viável e barato para ajudar a reduzir os custos da fibra de carbono. O acrílico usado para a produção de poliácrlonitrilo é produzido por um processo capital intensivo, pelo que potenciais participantes são impedidos de entrar no mercado dado o custo de entrada. O também consultor Chris Red⁸ apresenta uma previsão pessimista para outros precursores, contudo, o Laboratório Nacional de Oak Ridge (ORNL, Oak Ridge, Tennessee) encontra-se de momento a desenvolver precursores à base de lenhina, que se espera poder reduzir o custo das fibras de carbono cerca de 50%.

⁸ Chris Red é Dirigente das Previsões sobre Compósitos e Consultoria, LLC (CFC), sedeadada em Gilbert - Arizona.

Tabela 3.2 - Estimativa da capacidade real dos produtores de Fibra de Carbono à base de PAN (ton), baseado nas cotas de mercado de 2011 Adaptado de [3]

Produtor/Ano	2011	2015	2020
Toray	19.000	23.000	31.000
Zoltek	14.000	17.000	23.000
Toho	13.900	18.000	22.000
Mitsubishi	13.000	15.000	20.000
China (combinada)	9.200	11.000	18.000
Hexcel	7.500	9.500	12.500
Formosa Plastics	8.000	9.000	11.500
SGL Carbon	7.900	14.500	18.000
Cytec	2.300	5.000	6.000
AKSA	1.800	5.000	6.000
Hyosung	<1000	3.000	8.000
Outros	<1000	1.500	5.000
SABIC	0	1.500	5.000
Total	97.500	133.000	186.000

3.1.1.2 Procura de Fibras de Carbono

Historicamente a procura de fibra de carbono tem tido momentos de ascensão e queda com a ajuda de alguns programas aeroespaciais, principalmente contractos espaciais e militares. Actualmente, esses programas têm sido direccionados para os programas de transporte comercial da Boeing e da Airbus, em que cada um representa um maior salto nas aplicações aeroespaciais da fibra de carbono, permitindo o desenvolvimento de muitas fábricas e *startups* de produção de fibra de carbono.

A implementação das fábricas vem surgindo em áreas de grande procura, *i.e.* de maior consumo. A maioria da procura surge em quatro regiões geográficas: a Ásia, o Japão, a Europa e a América do Norte. O mercado de fibra de carbono nestas regiões teve um desenvolvimento, até ao ano de 2012, que corresponde a um crescimento de 14% para a América do Norte, 12% para a Europa e Japão, e 10% para a Ásia. Como se pode observar na Figura 3.4, a Europa contabilizou no ano de 2007 o maior crescimento das quatro regiões (35% do total), com 11.700 ton de procura.

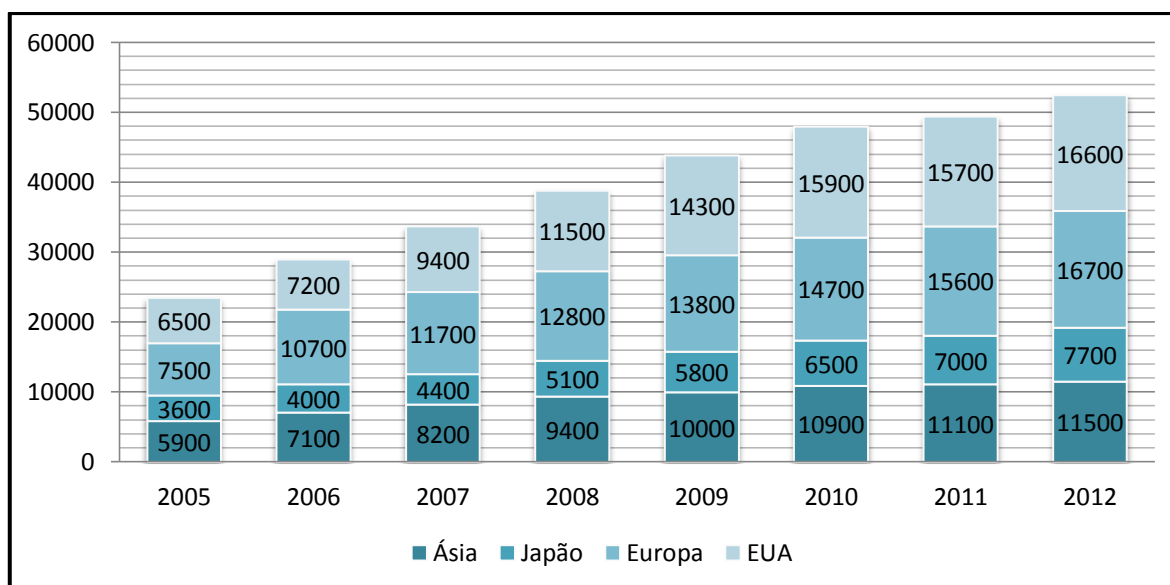


Figura 3.4 - Procura de Fibra de Carbono (ton) por Área Geográfica, entre 2005 e 2012 Adaptado de [2]

Dado o desenvolvimento da indústria para maiores volumes processuais, Chris Red acredita que a solução para expansão de mercado (previsão de 235% de crescimento até 2020), é continuar com o desenvolvimento de métodos de elevadas taxas de produção.

Mais uma vez, o crescimento esperado para a área aeroespacial será no sentido da utilização de compósitos de carbono, predominando o material a usar na estrutura da aeronave. O consultor Chris Red acredita que (ver Tabela 3.3) os motores das aeronaves a jacto, os *turbofans* e os *turbojets*, poderão garantir grandes oportunidades para os compósitos, surgindo actualmente no mercado compósitos carbono/material cerâmico que serão incorporados na estrutura do motor. Acredita também que os veículos espaciais serão uma área possível para o, já esperado, crescimento de mercado aeroespacial (cerca de 180%) para a próxima década, em que 95 % da fibra comercializada seria unidireccional⁹ ou *prepregs* de tecido.

Tabela 3.3- Previsão da Procura de Fibra de Carbono com aplicação Aeroespacial e na Defesa (ton) Adaptado de [3]

Ano	2011	2015	2020
Aviões Comerciais	4.300	7.910	13.290
Militar de Asa Fixa	500	770	1.000
Aeronave de Asa Rotativa	370	400	460
Aviões Empresariais	240	590	720
Aviação geral	600	1.000	1.250
Motores de Jactos	380	1.660	1.930
Espaço e Lançamento	450	520	550
Carbono-Carbono	160	240	500
Total	7.000	13.100	19.700

⁹ Fibras rearranjadas na mesma direcção - paralelas umas às outras. Este é o arranjo mais eficiente das fibras.

A indústria tem sido ao longo dos anos uma grande área de procura de FC, onde a previsão do seu crescimento para próxima década é de 310%. Uma das áreas que se prevê grande utilização é a da energia do vento (ver Tabela 3.4), em que as lâminas das turbinas serão o grande sector de procura, e ainda um crescimento nas “*Wind farms*”. A previsão desta área de aplicação é contestada na medida em que o crescimento da energia do vento observado na China irá diminuir dado a problemas de ligação às redes de transporte.

Uma previsão não tão optimista do consultor Chris Red é relativamente à área automóvel, afirmando que apenas haverá um crescimento maciço daqui a duas décadas. Contudo, contrariamente a esta visão, encontra-se a opinião dos representantes da ORNL que de momento deparam-se com diversas parcerias, incluindo a DOW, para a exploração do mercado de fibras de carbono para automóveis a partir de precursores alternativos incluindo a lenhina, olefinas e polietileno. Têm sido anunciadas outras parecerias entre produtores automóveis e produtores de fibra de carbono, como é o caso da General Motors e a Teijin Ltd. (Tóquio, Japão) que desenvolvem um processo de peças-por-minuto de partes de carros em fibra de carbono. A BMW e a SGL Technologies GmbH (Wiesbaden, Alemanha) criaram igualmente um *joint-venture* que se encontra a desenvolver fibras de carbono para dois modelos de automóveis com baterias eléctricas.

Tabela 3.4 - Previsão da Procura de Fibra de Carbono (ton) na Indústria Adaptado de [3]

Ano	2011	2015	2020
Energia do vento	12.280	37.600	67.400
Petróleo e Gás	1.380	2.700	10.650
Componentes de Moldagem	5.750	7.700	10.170
Rolos Industriais	450	700	820
Recipientes sob Pressão	1.650	7.250	12.520
Automóveis	2.700	4.000	5.600
Infra-estruturas Cívicas	1.900	2.900	3.900
Pultrusão ¹⁰	1.300	2.200	3.710
Diversas Energias	180	500	1.520
Medicina/Próteses	240	320	440
Ferramentas	2.000	2.700	3.960
Total	29.830	68.570	120.690

A questão agora a responder é, tendo em conta o grande crescimento da procura de fibra de carbono, se a capacidade de produção lhe conseguirá fazer face.

Considerando que para a produção de 0,45 Kg de fibra de carbono é necessário 1 Kg de qualquer precursor, serão precisas cerca de 300.000 toneladas de precursor para garantir o desenvolvimento do mercado de fibra de carbono no ano de 2015.

¹⁰ A pultrusão é um processo de fabrico em contínuo de perfis constituídos por fibras e resinas termoendurecidas, que consiste em “puxar” as fibras embebidas na resina matriz através de uma feira ou molde. O aquecimento do molde, que tem a forma da secção transversal do perfil desejado, provoca a polimerização (cura) da resina durante a passagem no seu interior.

Apesar da produção anual global de acrilonitrilo (AN) ser de 6 milhões de toneladas, este químico é usado em várias indústrias. Para além de ser amplamente usado, o custo actual do AN ronda entre os \$1.500 e os \$3.000 por tonelada, que afecta directamente o custo do precursor. David Service, da Bluestar Fibras Co. Ltd., estima que serão necessários \$30 milhões para construir uma fábrica com a capacidade de produção anual de 1.000 toneladas de precursor PAN. Considerando então estes factores sobre o poliácrlonitrilo como precursor, David Service estima que o custo por peso é de \$10,90, mais 32% em comparação com o ano de 2011 [3].

Visto as aplicações da fibra de carbono terem vindo a aumentar e a emergirem em muitas novas áreas, a questão já colocada é se o mercado da fibra de carbono estabilizará ou se haverá um retorno às crises cíclicas por falta de capacidade. Dado não haver forma de prever se a procura poderá ser superada, a solução para a constância do mercado poderá partir da reciclagem de fibra, do aparecimento de novos produtores, da redução dos custos processuais com precursor PAN, ou até ainda a partir da produção de fibra de carbono de precursores alternativos.

3.2 Material Precursor

As fibras de carbono mostraram ser o material com grandes propriedades mecânicas, mas com a leveza de materiais plásticos. Como as fibras de carbono têm baixa densidade e, portanto, maior resistência e rigidez específicas de todos os actuais materiais disponíveis para engenharia, têm mostrado possuir áreas de aplicação bastante abrangentes, desde materiais para a construção civil a artigos desportivos. De acordo com a sua finalidade, as fibras de carbono estão disponíveis em três tipos gerais [4]:

- I. Elevado Módulo, fibras de elevada resistência que têm módulos de valor igual ou superior a 345 GPa, destinadas ao uso aeroespacial onde são requeridos materiais de alta performance, em que o preço das fibras pode ser mais alto dado a qualidade ser um parâmetro de extrema importância.
- II. Módulo Médio, fibras de elevada resistência que têm módulos de valor de cerca de 207 GPa. Estas fibras são usadas no fabrico de artigos desportivos.
- III. Baixo Módulo, fibras que têm um módulo de valor igual ou inferior a 138 GPa. Estes materiais não têm aplicações estruturais mas podem ser usados em isolamento de fornos e enchimento de bombas.

De facto, a qualidade das fibras de carbono depende bastante da composição e da qualidade do precursor, bem como das condições de oxidação e carbonização.

Desde o trabalho inicial de Edison que diferentes precursores, tal como o poliacrilonitrilo (PAN), Rayon (material celulósico), pitch, etc., têm vindo a ser usados para produzir fibras de carbono. No início dos anos 60 as atenções focaram-se na produção de fibras de carbono de elevada força e módulo, e apesar de diferentes materiais terem sido investigados, actualmente, o material precursor mais popular para a produção de fibras de carbono é fibra à base de PAN.

As características ideais para um precursor são que este deverá ser facilmente convertido a fibra de carbono, dar um elevado rendimento em carbono e permitir-se um processo economicamente viável.

As fibras PAN são o material precursor mais procurado visto ser um polímero com uma rígida cadeia contínua de carbonos ligados entre si, em que grupos nitrilo estão idealmente colocados (ver Figura 3.5) para permitir a reacção de ciclização, por forma a produzir um polímero em forma de escada, que se acredita ser a primeira etapa para a formação da estrutura de carbono da fibra final, relativamente insolúvel e de elevado ponto de fusão.

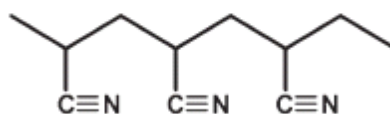


Figura 3.5 – Representação da Estrutura molecular do poliacrilonitrilo

A fibra acrílica tem um grande conteúdo em carbono, cerca de 67,9% [1], o que torna possível que o precursor PAN tenha um rendimento em carbono de mais de 50% [5] e com a capacidade de produzir fibra de carbono de elevado módulo. Esta fibra é definida com um conteúdo em monómero de acrilonitrilo superior a 85%, em que fibras acrílicas que contenham um conteúdo inferior de 85% (designadas modacrílicas) não se adequam a precursores de fibra de carbono.

O precursor de material celulósico (Rayon) $[C_6H_{10}O_5]_n$ possui um conteúdo em carbono de 44% porém, infelizmente, na prática a reacção que ocorre é mais complicada que numa fibra PAN, e apesar destas últimas serem mais caras, as fibras Rayon têm apenas um rendimento em carbono entre 25-30%, cerca de metade das PAN.

As fibras de carbono à base de *pitch* (PBCF), contudo, possuem um rendimento em carbono superior a 85%, com fibras resultantes de elevado módulo mas, devido à sua natureza mais gráfica elas terão propriedades de força mais fracas comparativamente às PAN [1], e o processamento e purificação da fibra de carbono formada é geralmente mais caro que das fibras de carbono à base de PAN [5].

Outras formas de precursor de fibras de carbono, tal como cloreto de vinilideno e resinas fenólicas, têm vindo a ser investigadas sem se conseguir encontrar viabilidade económica.

3.2.1 Precursor PAN

A fibra acrílica, como supramencionado, possui boas características para precursor de fibras de carbono de grande qualidade. Estes precursores foram originados em empresas que já se encontravam estabelecidas no mercado como produtoras de fibras acrílicas têxteis. Consequentemente, os que conseguiram adaptar a sua tecnologia existente para criar material precursor conseguiram ser bastante bem sucedidos. Apesar de alguns aspectos como a capacidade de criar tingibilidade e a tendência para amarelar não serem parâmetros importantes para o precursor de fibra de carbono, devido a essa formulação particular do polímero que foi inicialmente usada para outros fins têxteis, a composição do polímero não podia ser alterada. À medida que as fibras de carbono têm vindo continuamente a ser desenvolvidas, a necessidade de precursores mais adequados também tem vindo a aumentar, e novos polímeros têm sido especificamente produzidos para material precursor de fibra de carbono.

Para uma melhor compreensão das características necessárias ao precursor PAN, é necessário considerar quais as propriedades que o polímero deverá ter e quais são as propriedades resultantes da fibra fiada. Alguns dos parâmetros mais importantes para a produção de um precursor PAN aceitável são [1]:

1. Um polímero com um conteúdo em carbono inferior a 85%, ou um homopolímero, não produzirá um precursor aceitável. A escolha do(s) comonomero(s) tem grande importância na etapa de oxidação do processo de produção de fibra de carbono.
2. O Peso Molecular e a Distribuição de Peso Molecular do polímero têm de ser cuidadosamente controlados. O Peso Molecular Médio em Número (M_n), e o Peso Molecular Médio em Peso (M_w), juntos com o índice de polidispersidade (M_w/M_n), controlam estes valores, que são dados por:

$$M_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots + n_x M_x}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_x}$$

Equação 3.1 - Peso Molecular Médio em Número

$$M_w = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2 + n_3 M_3^2 + \dots + n_x M_x^2}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots + n_x M_x}$$

Equação 3.2 - Peso Molecular Médio em Massa

Como regra geral, o M_n é de 40.000-70.000 g/mole, que representa cerca de 1000 unidades repetitivas, o M_w é geralmente na ordem dos 90.000-140.000 g/mole e a polidispersidade na gama dos 1,5-3,0.

O Peso Molecular Médio em Número é inversamente proporcional ao nível de *dye-sites*¹¹ da fibra PAN, o que pode ser atribuído à presença de *dye-sites* de polímero, tais como o sulfonato, situado nas extremidades da cadeia. Por esta razão, o M_n é bastante sensível à fracção de baixo peso molecular do polímero. O Peso Molecular Médio em Peso, por outro

¹¹ *Dye sites* são os locais da fibra onde é possível haver a ligação de um corante

lado, relaciona-se mais com as propriedades reológicas do polímero PAN e das suas propriedades mecânicas. Um Peso Molecular relativo de cerca de 1.000.000, juntamente com uma distribuição uniforme, resulta numa fibra precursora de boas propriedades mecânicas.

3. A concentração de xarope de polímero na etapa de *spinning* controla a eficiência e a economia deste processo, enquanto a temperatura para além de controlar o processo, pode também controlar a forma final do filamento fiado. A concentração mais elevada garante que menos solvente terá de ser recuperado por kg de fibra produzida.
4. A estrutura e a limpeza dos *spinnerets* afectam o aspecto da fibra precursora.
5. As condições de *spinning*, tal como a concentração e temperatura de todos os banhos do processo e o ajuste do estiramento aplicado, são importantes para a produção de um produto consistente com as características mecânicas desejadas e com o aspecto pretendido.
6. O filamento fiado deverá ter uma finura relativamente reduzida (por exemplo 1,22 dtex), que possibilita à fibra ser aquecida até ao seu centro a uma taxa relativamente rápida, permitindo ainda a dissipação mais rápida do calor libertado durante a reacção exotérmica na etapa inicial da oxidação. O controlo do fluxo de calor, da taxa de reacção e da temperatura inicial da reacção, também podem ser influenciados pela escolha do(s) comonomero(s) e da sua fracção no polímero
7. A escolha de um acabamento mais adequado facilita o manuseamento e processamento do precursor. Este acabamento deverá, de preferência, ser eliminado na forma de componentes gasosos durante a etapa de carbonização. Acabamentos adicionais podem ser usados para garantir uma protecção adicional durante a etapa de oxidação e na etapa de carbonização a baixas temperaturas (LT).

3.2.1.1 Homopolímero PAN

Como mencionado anteriormente, um homopolímero PAN não é fácil de ser processado em fibras de carbono, visto que a etapa inicial de oxidação das fibras de carbono é difícil de controlar dado à rápida e repentina libertação de calor, juntamente com a temperatura de iniciação muito alta. Este efeito pode levar à cisão de cadeia resultando em fibras de carbono com más propriedades. A reacção exotérmica pode ser controlada pela adição de comonomeros adequados.

3.2.1.2 Comonomeros

O uso de comonomeros (ver Tabela 9.1 do Anexo A), de facto, é um factor importante para o processo de estabilização. Estes permitem que haja uma melhora na mobilidade das cadeias do polímero, resultando numa melhor orientação e propriedades mecânicas do precursor e fibras de carbono resultantes. Os comonomeros conseguem também reduzir a temperatura de iniciação da ciclização.

Se o desejado para a reacção de oxidação for comonomeros que apenas actuem como plastificantes e que não sejam activos na reacção de polimerização, os mais indicados deverão ser

comonómeros neutros para o acrilonitrilo. Estes deverão apenas provocar uma quebra na estrutura do polímero de forma a torná-lo mais facilmente solúvel no solvente de *spinning*, melhorando a qualidade deste processo através da modificação da morfologia da fibra, possibilitando melhoras na taxa de difusão de um corante na fibra. São exemplos de comonómeros neutros os esteres vinílicos como o acetato de vinilo (VAc), o metacrilato (MA) e o metilmetacrilato (MMA), em que o VAc não é muito aconselhável para a produção de precursor de fibra de carbono [1].

Os ácidos carboxílicos são comonómeros bastantes eficazes dado que a presença destes afectam a facilidade da oxidação, da exotermicidade e do rendimento em carbono do precursor, em que o ácido itacónico (ITA) e o ácido metacrílico (MAA) mostraram ser os mais eficazes na redução da exotermicidade, seguido do ácido acrílico e da acrilamida.

A utilização de grandes quantidades destes ácidos deve assegurar uma oxidação segura, contudo pode tornar a reacção demasiado lenta para ser viável a sua comercialização. Mas, no entanto, em poucas quantidades, iria estabelecer uma temperatura *on-set* mais elevada o que levaria a que a reacção de oxidação fosse mais rápida e incontrollável.

Os ácidos acrílicos, metacrílicos e itacónicos podem também actuar como plastificantes, pelo que não deverá ser necessário a adição de comonómeros como o MA. Todavia, para precursores destinados à produção de cabos têxteis, poderá ser inevitável a introdução de mais comonómeros ácidos, ou de monómeros plastificantes para facilitar a introdução de dobras que ajudam no empacotamento dos cabos [1].

As vantagens de usar copolímeros com grupos ácidos, tal como foi supra-referido, podem ser observadas na Figura 3.6, em que um terpolímero de AN/MA/ITA apresenta um pico, no DSC, mais alargado e com um *on-set* de oxidação a surgir a temperaturas mais baixas, comparativamente ao pico exotérmico (estreito e intenso), do homopolímero PAN.

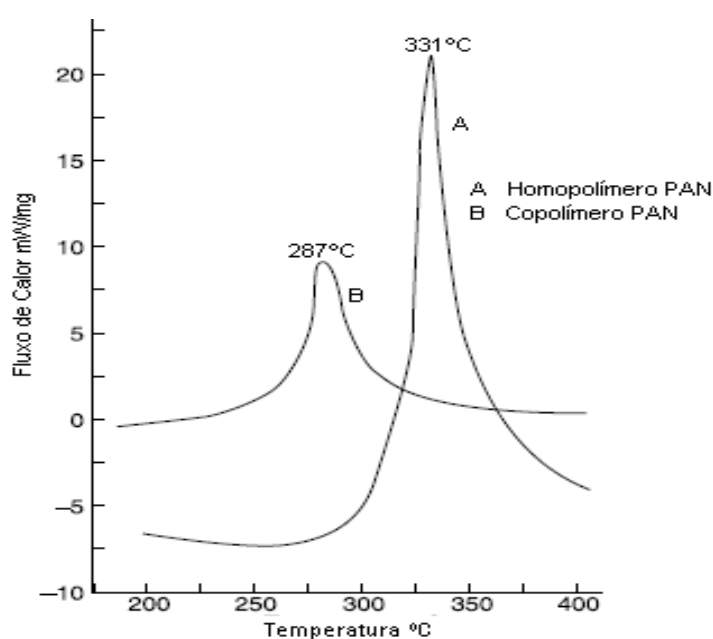


Figura 3.6 - Representação gráfica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de um homopolímero e copolímero PAN, Adaptado de [1]

Considerando comonomeros com grupos amidas, verifica-se que estes não têm um efeito tão significativo como o dos comonomeros com grupos ácidos, em que se observa que o acrilato como comonomero não inicia a reacção de oxidação, enquanto o MMA produz uma fibra com menor rendimento em carbono que o MA. Os grupos laterais volumosos de um comonomero éster provocam uma diminuição na cristalinidade e no tamanho do cristal mas, no entanto, melhoram a mobilidade segmentar das cadeias de polímero. O tamanho da molécula de éster afecta também parâmetros estruturais do precursor conduzindo a uma diminuição da orientação média e das propriedades mecânicas da fibra de carbono resultante [1].

3.3 Tratamento Térmico

Para a conversão de precursor PAN a fibras de carbono é necessário que estas passem por um processo de tratamento térmico. A conversão com sucesso de PAN a fibras de carbono de elevado módulo e de elevada resistência depende, em parte, do conhecimento do tratamento térmico e oxidativo, que de acordo com Liu *et al.* é composto por três etapas, uma estabilização oxidativa seguida de um processo de carbonização em duas etapas, e ainda uma fase adicional de tratamento térmico para a produção de fibras de carbono de maior resistência:

- i. Estabilização Oxidativa, que promove a formação de um polímero com uma estrutura em forma de escada capaz de ser processado a altas temperaturas.
- ii. Carbonização em condições inertes com um tratamento a elevadas temperaturas para provocar a saída de elementos, que não carbono, com grande perda de massa por parte das fibras, com a formação de uma estrutura desordenada em que as camadas de grafite estão empilhadas sem correlação espacial, i.e. estrutura turboestática (ver Figura 3.7).
- iii. Grafitização, em que existe uma melhora na orientação dos planos basais e da dureza das fibras com um aquecimento até cerca de 2000 °C.

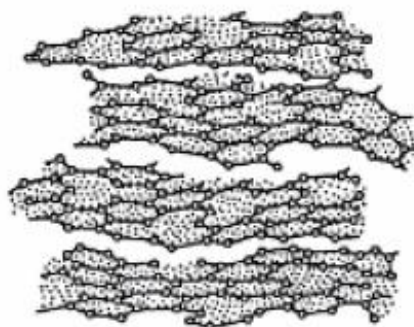


Figura 3.7- Estrutura de carbono turboestática

4. Fibra Oxidada

A fibra oxidada (FOX), conseguida após a etapa de estabilização oxidativa, é um dos produtos intermediários obtidos na produção das fibras de carbono. Este produto após a etapa de oxidação adquire propriedades únicas. Por ser obtida após um tratamento térmico em condições controladas, esta fibra consegue tornar-se estável a altas temperaturas sem fundir ou deteriorar-se rapidamente.

Esta fibra é assim integrada na indústria como fibra têxtil retardante do fogo com melhores características processuais de mistura e manuseamento com efeitos ópticos de superfície vantajosos, ideais para a produção de materiais compósitos e ainda processamento têxtil, podendo ser enumeradas as seguintes aplicações:

- Vestuários de protecção (luvas, forros térmicos das roupas de protecção dos bombeiros, pilotos de corrida e operários da indústria do aço, etc.), em que a excelente estabilidade térmica e absorção de humidade das fibras oxidadas são necessárias à resistência ao calor e às chamas;
- Produção de peças de mobiliário usadas em edifícios públicos, em tecido ou não, e ainda assentos de avião, que em caso de incêndio, a resistência ao fogo e a elevada absorção de humidade da FOX permitem o retardamento da ignição e da libertação de gases tóxicos dando tempo para que as pessoas evacuem;
- Produção de componentes de automóveis, em que a conjugação da fibra oxidada com lã, lã de vidro e espumas garante os padrões rigorosos de isolamento térmico e acústico que os produtores de automóveis exigem;
- Variados usos industriais, como cobertores de soldagem, foles, embalagens industriais e juntas (ver Figura 4.1), apesar de maioritariamente a FOX ter aplicações na indústria automóvel e aeroespacial. A fibra oxidada é ainda popular como meio para obter certos efeitos visuais na moldagem de termoplásticos em diferentes indústrias.

Já foi anteriormente referido que a fibra oxidada é usada como intermediário no fabrico de fibras de carbono, especificamente, como material precursor da etapa de carbonização, sendo esta a sua maior utilização. No entanto, uma outra utilização surge de uma das grandes aplicações da fibra de carbono, a produção de discos de travão para aviões. Nestes é usada a fibra oxidada para as propriedades de processamento têxtil, que garantem aos travões a capacidade de aguentarem as elevadas temperaturas durante a aterragem, valores que por vezes atingem mais de 1000 °C.



Figura 4.1 – Alguns exemplos de aplicações da fibra oxidada: à esquerda como material de isolamento automóvel; no centro como material integrante na tecnologia de travões em aviões; à direita como têxtil resistente ao calor.

4.1 Estabilização Oxidativa

No processo de pirólise, com o tratamento térmico para a conversão de PAN a fibras de carbono, a etapa essencial e com maior consumo de tempo é a de estabilização oxidativa, o que pode ser justificado pela complexidade química do processo, desde reacções de ciclização, de desidrogenação, aromatização, oxidação e *cross-linking*.

Para a manufatura da fibra oxidada, o principal propósito desta fase é haver o *cross-link* entre cadeias de poliacrilonitrilo de forma a produzir uma estrutura capaz de suportar um processamento a altas temperaturas, e ainda prevenir a liquefacção e fusão da fibra, evitando a volatilização excessiva de elementos de carbono na etapa subsequente de carbonização para uma maximização do rendimento em carbono.

Na etapa de estabilização o polímero linear de PAN é convertido a uma estrutura insolúvel com alteração da cor inicial da fibra. As transformações na estrutura de PAN durante a estabilização termo-oxidativa, que provocam a alteração na cor de branco a tons de amarelo, passando por castanho e finalmente a fibra preta estabilizada (ver Figura 4.2), têm sido associadas à formação de um polímero com estruturas cíclicas, no entanto, o mecanismo de coloração da fibra de poliacrilonitrilo durante a etapa de estabilização não é completamente compreendida, e diferentes modelos têm sido propostos para a ciclização de PAN, sendo que a polimerização dos grupos nitrilo para formação do polímero em forma de escada ser considerada a mais provável.

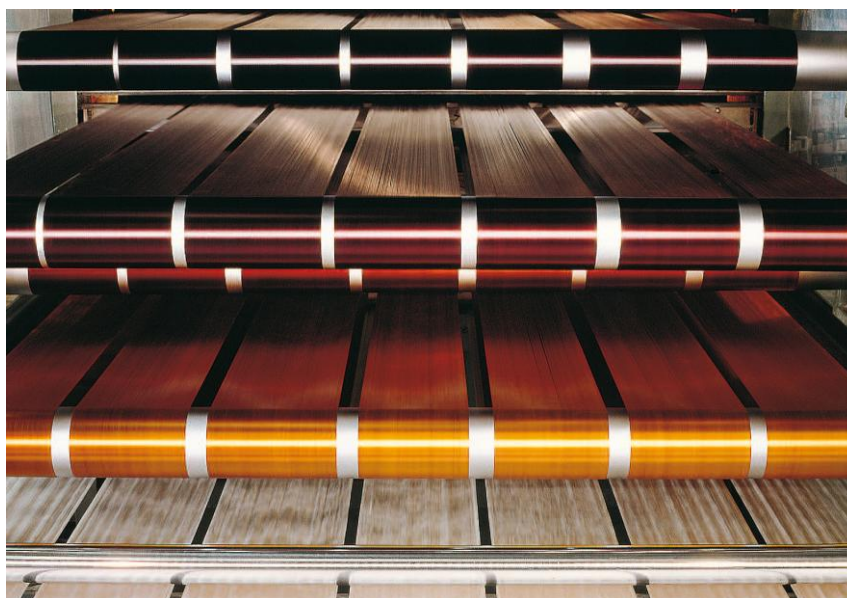


Figura 4.2 - Alteração da cor da fibra PAN ao longo da etapa de estabilização oxidativa

Duas das reacções mais importantes que ocorrem durante o processo de estabilização que alteram a estrutura química da fibra PAN são a desidrogenação e a ciclização, representadas na Figura 4.3. Ambas as reacções são importantes para a formação do polímero com uma estrutura em forma de escada termicamente estável capaz de suportar as altas temperaturas durante o processo de pirólise. Pode-se ainda considerar neste processo a presença de uma reacção de oxidação que permite um conhecimento da difusão de oxigénio durante a reacção com o polímero.

4.1.1 Reacção de Desidrogenação

A reacção de desidrogenação consiste na formação de ligações duplas resultando na estabilização da cadeia de carbono, e é compreendida em duas etapas elementares, uma oxidação seguida de uma fase de eliminação de água.

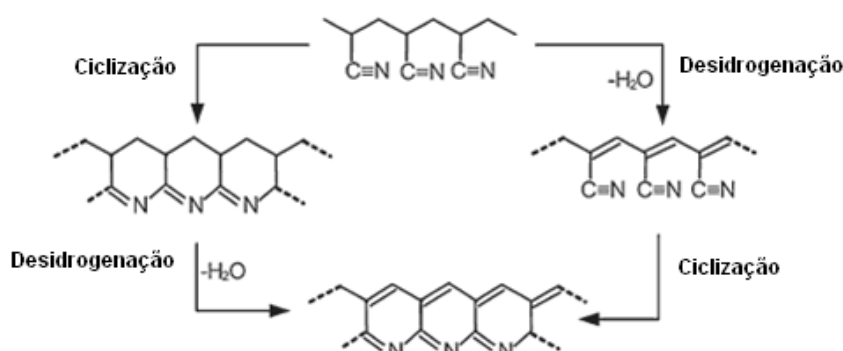


Figura 4.3 – Química proposta por Fitzer e Müller para a desidrogenação da fibra PAN

Fitzer e Müller mostraram que tanto a cadeia original do polímero PAN bem como o polímero ciclizado em forma de escada poderiam sofrer desidrogenação. Esta proposta pode ser resumida através do esquema apresentado na Figura 4.3. Ao contrário da reacção de ciclização, a desidrogenação não ocorre em atmosfera inerte dado que o oxigénio é necessário para que a reacção decorra (ver Figura 4.4), assim, observa-se a perda de elementos de hidrogénio através da libertação de água que levam à formação de ligações insaturadas possibilitando a melhora da estabilidade do polímero e da redução de cisões de cadeia durante a carbonização [5].

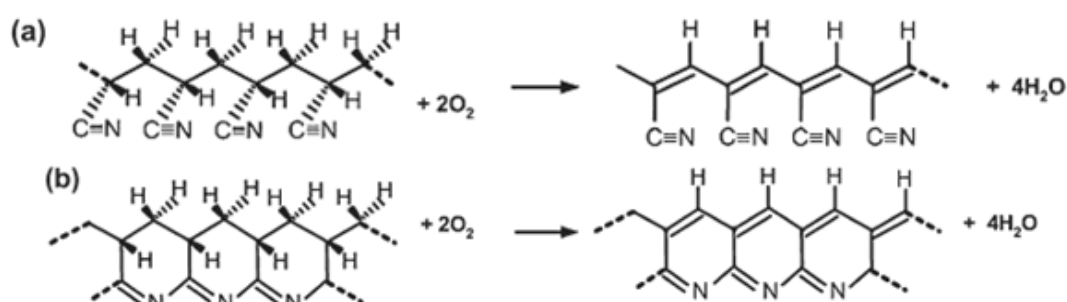


Figura 4.4 - Reacção de Desidrogenação durante o processo de estabilização: (a) polímero PAN; (b) PAN ciclizado

4.1.2 Reacção de Ciclização

A etapa crucial no processo de estabilização é a reacção de ciclização da fibra de PAN, que é o processo pelo qual os anéis são formados.

De acordo com a bibliografia consultada, existe um consenso relativamente à reacção de formação dos heterociclos conjugados, a polimerização dos grupos nitrilo, em que ocorre a reacção dos grupos nitrilo com outros adjacentes para formar uma estrutura estável em forma de escada.

Existem, porém, outras reacções propostas para esta etapa capazes de explicar a alteração de cor na fibra. Uma das hipóteses mais congruentes, em que também ocorre estabilização da estrutura e ainda associada à libertação de produtos voláteis de baixo peso molecular, é a reacção em cadeia com formação de estruturas de polieno, com libertação de ácido cianídrico (HCN) ou hidrogénio. A interacção intermolecular dos grupos nitrilo é também uma das suposições encontradas para a formação de estruturas conjugadas sem haver a libertação de compostos voláteis [6].

Um argumento importante para a fundamentação da hipótese postulada por Houtz, para a ciclização e estrutura desidrogenada, é que na região de temperaturas moderadas (abaixo dos 220°C) ocorre a alteração da cor das fibras acrílicas, indicando transformações químicas independentes do meio no qual a termo-estabilização é conduzida, mas sem a libertação de gases (ver Figura 4.5), sendo isto apenas possível com a polimerização dos grupos nitrilo, tratando-se esta de uma reacção exotérmica que permite a coesão das moléculas aumentando a rigidez da fibra. A estrutura proposta por Houtz representa a conversão das ligações triplas dos grupos nitrilo a ligações duplas, havendo a alteração da estrutura alifática a uma estrutura cíclica de piridina, sem ser necessária a presença de oxigénio [5].

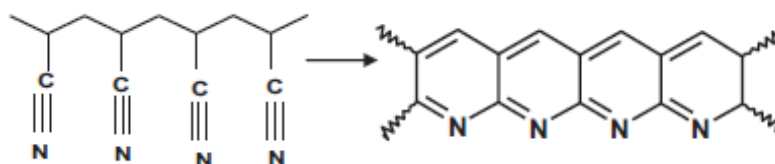


Figura 4.5 - Estrutura cíclica aromatizada proposta por Houtz

Em contrapartida, na hipótese da formação de estruturas de polieno, o argumento de peso é a libertação de gases de baixo peso molecular, dado que a nível experimental e industrial se verifica de facto a evolução de gases no decorrer do processo de estabilização. Neste pressuposto existe uma lacuna, o facto de não haver libertação de hidrogénio às baixas temperaturas acima referidas.

No caso das interacções entre os grupos nitrilo de diferentes moléculas verifica-se que estas não são prováveis de acontecer, visto que descobertas experimentais aludem para a não ocorrência de *cross-linking* na gama de temperaturas já referidas, assim, a formação de uma densa rede de *cross-linking* devido às interacções intermoleculares não ocorre.

A reacção de formação de heterociclos conjugados pela polimerização dos grupos nitrilo pode assim ser assumida como a reacção principal mais provável de ocorrer, permitindo a conversão de fibras acrílicas a fibras de carbono. Em certas condições a reacção em cadeia com formação de estruturas de polieno com libertação de HCN é igualmente possível. De facto, em [6] foi mostrado que estas duas direcções eram prováveis para a estabilização em função do polímero e das condições de aquecimento das fibras acrílicas, em que através de termogravimetria é possível observar que com a libertação de HCN existe um acompanhamento de perda de massa, cuja intensidade é uma função das condições de tratamento do polímero. A reacção de formação de estruturas de polieno é indesejável à produção de fibras de carbono, pois causa a diminuição em rendimento de carbono. Esta reacção pode causar mais facilmente a perda de massa em homopolímero PAN do que em

copolímeros, visto que dados experimentais mostraram que para este polímero seria necessário uma taxa de aquecimento bastante superior aos polímeros que possuem comonomeros [6].

Este efeito é aqui justificado por a reacção de ciclização e de formação de estruturas de polieno serem competitivas. A ciclização ocorre a taxas de aquecimento relativamente altas e a temperaturas relativamente baixas, enquanto as estruturas de polieno são formadas a temperaturas mais elevadas para que haja a cisão de cadeia com libertação de HCN. Contudo, como a ciclização ocorre a baixas temperaturas necessita de ter iniciação para que a reacção ocorra. A iniciação da ciclização ocorre em locais onde existem perturbações na regularidade do polímero, e estas têm sido atribuídas a várias fontes [1, 5, 7]:

1. Impurezas como produtos residuais de polimerização, inibidores, fragmentos de catalisador, moléculas de solvente, etc.;
2. Os grupos terminais da cadeia;
3. Iniciação aleatória através do hidrogénio alfa a um grupo nitrilo;
4. Transformação dos grupos nitrilo a uma azometina pela transferência de hidrogénio, que poderá então depois iniciar a reacção de polimerização;
5. A hidrólise do produto dos grupos aceto-amina aleatoriamente formados durante a polimerização;
6. A presença de grupos cetonitrilo formados pela hidrólise dos grupos imina, formados pela polimerização radicalar de um grupo nitrilo;
7. Hidrólise do grupo nitrilo a $-NH_2$ ou $-COOH$ devido a um baixo pH durante a polimerização;
8. Iniciação por NH_3 durante pirólise.

Estas perturbações são evidentemente mais acentuadas e mais naturais em copolímeros do que em homopolímeros, para não falar dos polímeros onde os comonomeros possuem grupos ácidos carboxílicos que são iniciadores da reacção de ciclização, que tal como já foi referido, irão acelerá-la e diminuem a temperatura de *onset*.

Com base na estrutura proposta por Houtz [5] foram mais tarde postuladas estruturas alternativas. Em 1958, Schurz afirmou que um *cross-linking* de uma azometina poderia ser formado (ver Figura 4.6), onde o protão do metino é captado pelo azoto do grupo nitrilo da cadeia adjacente e ainda aclamou que esta estrutura era necessária para explicar a insolubilidade da fibra estabilizada. O autor do estudo aclamou ainda que o espectro UV era diferente do esperado de um composto heterocíclico pequeno, que seria semelhante a piridinas substituídas e naftiridinas, assemelhando-se a anéis de seis membros resultantes de ciclização. Schurz, contudo, realçou que tanto a estrutura da ciclização como a do *cross-linking* de azometinas eram, naquela altura, impossíveis de provar [8].

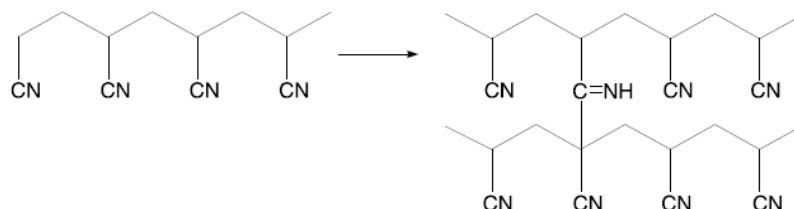


Figura 4.6 - Cross-linking de uma azometina, estrutura proposta por Schurz

Uma vez que as estruturas apresentadas não continham oxigênio, Standage e Matkowsky propuseram uma estrutura oxidada com ligações epoxi:

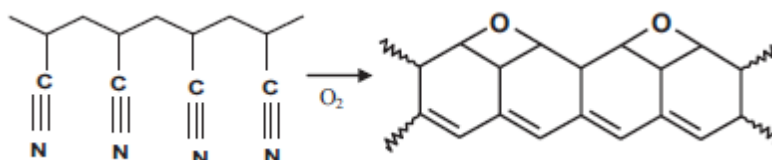


Figura 4.7 - Reação proposta por Standage e Matkowsky, formação de pontes epoxi

Frielande, Peebles e Brandrup, apresentaram as espécies responsáveis pela alteração de cor da fibra durante a estabilização. Esta variação da cor era devida ao copolímero aleatório de poliimina e ligações parciais de polinitrona (ver Figura 4.8), sugerindo uma absorção de oxigênio rápida, mas incompleta, contrariamente às estruturas previamente apresentadas que consideravam um sistema conjugado de olefinas [9].

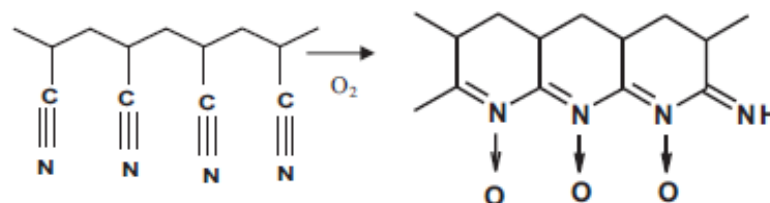


Figura 4.8 - Absorção de oxigênio, estrutura proposta por Friedlander

Em 1975, foi proposta uma estrutura em forma de escada, por Watt e Jonhson, em que estes recombinaíram várias estruturas com base na oxidação e nas alterações tautoméricas chegando a um sistema com oxigênio cetônico na estrutura ciclizada, apresentada na Figura 4.9. Os autores admitiam ainda que a cisão de cadeia ocorria dada a evolução de CO₂, provavelmente a partir da quebra de grupos ácidos carboxílicos [9].

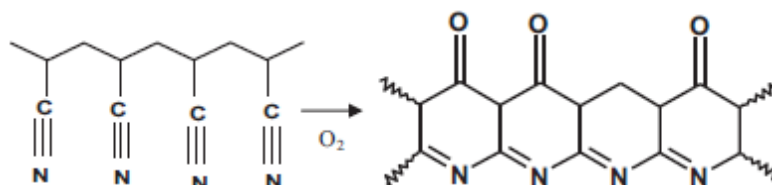


Figura 4.9 - Estrutura proposta por Watt e Jonhson

O mecanismo para as reacções que ocorrem durante o processo de estabilização das fibras acrílicas têm vindo a ser estudadas e publicadas por diferentes investigadores, todavia existem ainda várias questões ainda por responder, como por exemplo a importância do oxigénio na etapa termo-oxidativa, pois apesar da etapa de ciclização ser independente do meio, existem estudos [10, 11, 12] que mostram diferenças significativas nas exotérmicas.

4.1.3 Reacção de Oxidação

A reacção de oxidação durante a etapa de estabilização do precursor é o passo que mais depende do precursor usado. A estabilização de fibras PAN é comercialmente feita num meio oxidante, regularmente o ar. Como já indicado, o oxigénio promove a desidrogenação e compacta as estruturas conjugadas formadas na fibra acrílica. O que tem vindo a ser estudado ultimamente [10] é a formação de estruturas contendo oxigénio, geradas durante a oxidação que promovem a estabilização. Para tal, foram realizados varrimentos calorimétricos em atmosfera inerte (N_2) e ar, termogravimetrias e infra-vermelhos. Nas curvas obtidas em DSC observou-se a diferença nos dois meios, em que na presença de oxigénio surgem dois picos, indicando que ocorrem no mínimo duas reacções. Em ar, a reacção de oxidação ocorre adicionalmente à ciclização. Sendo a estabilização em ar, o oxigénio melhora a estabilidade térmica das fibras PAN através das estruturas que contêm oxigénio, geradas na fibra, que promovem a reacção de estabilização.

Fitzer e Muller concluiriam que a energia de activação e o factor de frequência eram superiores em ar do que em atmosfera inerte. O que indica que o oxigénio é um iniciador para formação de centros activos para a ciclização dado o aumento da energia de activação [5].

Após a oxidação, os grupos nitrilo ainda disponíveis são possivelmente convertidos a grupos ácidos carboxílicos ou poderão ainda promover a formação de ligações éter que poderão reagir com hidrogénios adjacentes onde a reacção de desidrogenação ocorre, resultando na formação de *cross-linking* entre estruturas.

Assim, apesar de a estabilização poder ser feita e atmosfera inerte, um polímero contendo oxigénio em vários grupos da sua estrutura garante uma maior estabilização para suportar o tratamento térmico da carbonização.

4.2 Processos de estabilização

O processo de estabilização termo-oxidativa do PAN é a etapa mais importante de todo o processo de produção de fibras de carbono, e o que determina as suas propriedades mecânicas.

Os objectivos comuns dos diferentes processos de estabilização são [5]:

- i. Evitar as reacções de reacção de oxidação descontroladas;
- ii. A estabilização deve ser completa em toda a fibra;
- iii. O encolhimento deve ser completo em toda a fibra;
- iv. As reacções que ocorrem são lentas pelo que acelerações são úteis.

Com o aumento da procura de fibras de carbono surgiram métodos específicos de estabilização patenteados. Das várias patentes é possível destacar três processos: descontínuo [13, 14, 15], contínuo e acelerações de reacções de estabilização.

Seguidamente será apresentado um dos tipos de processos mencionados, o processo em contínuo, pois trata-se do processo de interesse para este trabalho.

4.2.1 Processos em contínuo

Os diferentes processos contínuos existentes são todos baseados no conceito de puxar os cabos de fibra através de câmaras aquecidas, os fornos [5]. Esta ideia consiste em várias zonas separadas de diferentes temperaturas de pirólise [16], com uma gama de temperaturas de 200-400 ° C em que é usado um gás oxidante, tipicamente ar. O ar quente aquece as fibras e fornece o oxigénio necessário às reacções de oxidação, para além de remover os componentes de combustão e da reacção exotérmica da fibra. É possível observar aumentos na velocidade de produção através do uso de vários fornos em série para garantir zonas adicionais.

A Figura 4.10 apresenta dois fornos simples com múltiplas passagens, e rolos exteriores que passam o cabo de fibra do primeiro forno para o segundo. Esta figura ilustra um exemplo de um processo de estabilização em contínuo [17].

A Toho Company [18] patenteou também um processo onde as fibras passam pelo forno, viram num rolo, e voltam a entrar. O calor é ainda controlado com o movimento do cabo fora do forno de vez em vez.

A Courtaulds também patenteou um processo com um forno de estabilização que contém um certo número de zonas de temperaturas diferentes num único forno [19]. Neste processo os cabos são enrolados em longos rolos que passam pelas várias zonas. Este conceito de zonas múltiplas com etapas de diferentes temperaturas é usado, provavelmente, em todos os processos comerciais [5].

Na etapa de estabilização oxidativa as reacções são fortemente exotérmicas, pelo que é imperativo garantir a uniformidade da distribuição da temperatura no interior dos fornos e ainda a remoção dos gases tóxicos libertados para que não haja a acumulação destes, visto poderem formar misturas explosivas com o ar. Os Valores Limite para os gases explosivos são HCN (6-41%), CO (12,5-74,2%), NH₃ (15,5-27%) [1].

O ar dentro dos fornos, circulado para controlar as transferências de massa e calor e evitar reacções de oxidação descontroladas, pode ser operado por uma variedade de modelos de fluxo de ar para ajudar a dissipar o calor e para manter o controlo da temperatura de oxidação.

O tempo de residência, para garantir uma dada densidade de fibra oxidada, é fixado pelo número de passagens no(s) forno(s) usando uma série de rolos que fazem a fibra reentrar, que podem estar situados dentro dos fornos ou fora deles. As passagens dos cabos podem ser feitas horizontalmente ou verticalmente.

Se a passagem for vertical, o fluxo de ar pode ser orientado ao longo dos cabos de fibra, o que obriga a posição dos rolos de reentrada dentro dos fornos, pois caso contrário, as ranhuras de saída iriam provocar a fuga de ar quente contaminado pelo efeito de chaminé. Uma desvantagem deste

modelo é que os rolos internos poderão aquecer e provocar a adesão dos interfilamentos nas etapas iniciais de oxidação, produzindo fibras de carbono de baixa resistência, pelo que é necessário arrefecer os rolos.

No caso de as passagens serem horizontais, o fluxo de ar é direccionado transversalmente ao cabo de fibra, produzindo um efeito prejudicial no aspecto da fibra [1].

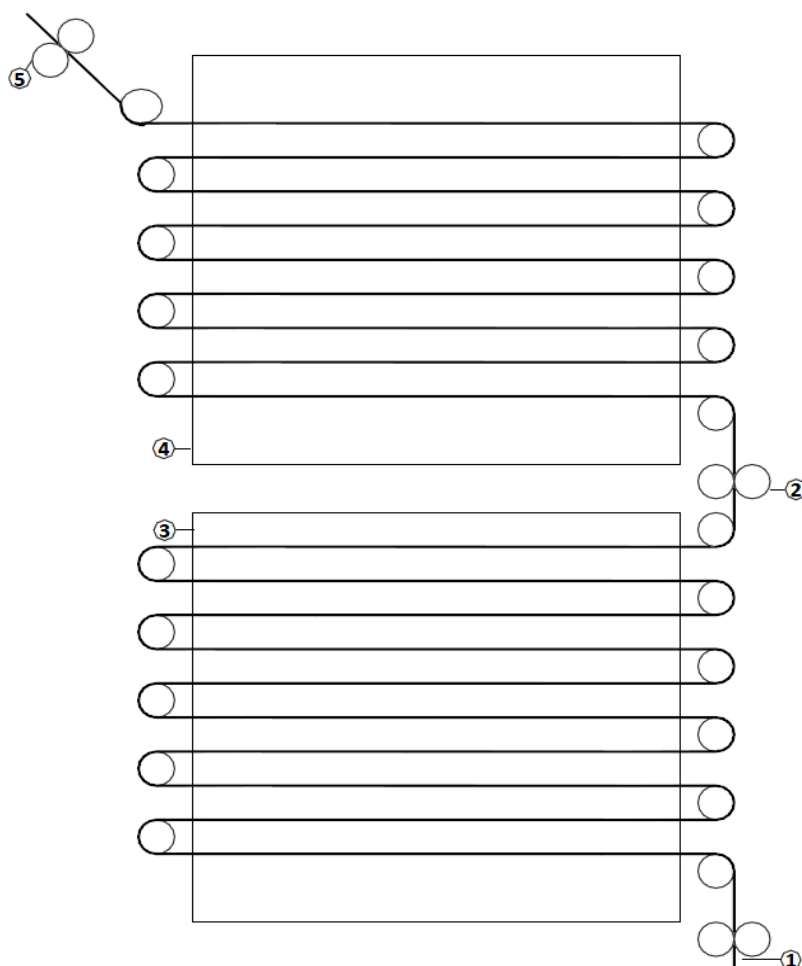


Figura 4.10 - Processo de estabilização em contínuo com dois fornos em separado e rolos, 1- saída da fibra, 2 rolos exteriores, 3-segundo forno de estabilização, 4- primeiro forno de estabilização, 5- entrada da fibra

A Mitsubishi em 1988 descreveu um processo de tratamento de oxidação em vários fornos, de modo que a densidade, ρ_n , após cada etapa de forno poderia ser mantida e definida pela seguinte equação [20]:

$$(\rho_0 - 0,1) + (\rho_k - \rho_0) \frac{\sum_{n=1}^n t_n}{\sum_{n=1}^k t_n} \leq \rho_n \leq (\rho_0 + 0,1) + (\rho_k - \rho_0) \frac{\sum_{n=1}^n t_n}{\sum_{n=1}^k t_n}$$

Equação 4.1 - Valor de ρ_n após cada etapa de forno

Onde:

ρ_n - Densidade (gcm^{-3}) da fibra após a $n^{\text{ésima}}$ etapa de tratamento;

ρ_0 - Densidade (gcm^{-3}) da fibra acrílica precursora;

ρ_k - Densidade (gcm^{-3}) da fibra após acabar a etapa de oxidação, e com um valor na gama dos 1,34-1,40 gcm^{-3} ;

t_n - período da $n^{\text{ésima}}$ etapa de oxidação;

k - o número de etapas de oxidação.

Um processo contínuo também patenteado é o processo de leito fluidizado (ver Figura 4.11) [21]. Neste, as fibras atravessam um leito fluidizado de esferas ocas, melhorando significativamente as taxas de transferência de massa e calor. Este modelo possibilita o uso de temperaturas mais elevadas, e evita reacções de fuga térmicas, e poderão permitir uma reacção de desidrogenação e de oxidação mais rápida.

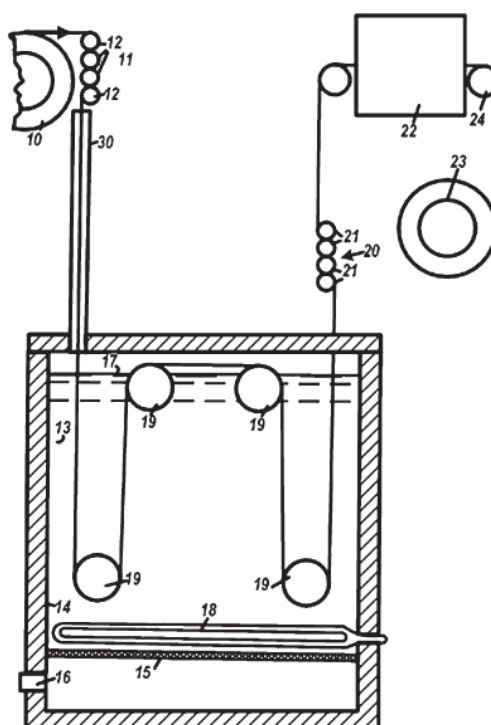


Figura 4.11 - Equipamento patenteado pela Rolls-Royce para a estabilização de fibra PAN em leito fluidizado

A massa por unidade de comprimento de fibra que sai de um forno é controlada pela razão entre as velocidades de entrada e de saída. Um controlo rigoroso da reacção exotérmica é conseguido pela manutenção uniforme da distribuição de temperatura no interior do forno de pelo menos ± 2 °C, evitando o sobreaquecimento por impedimento do encolhimento da fibra, com auxílio de rolos motorizados.

Como seria de esperar os cabos de 320k libertam mais calor, o que tem de ser dissipado pelo aumento do fluxo de ar, que por sua vez poderá ser bastante grosseiro para os cabos mais

pequenos, mas usando velocidades variáveis para os ventiladores de recirculação de ar, o fluxo ótimo pode ser estabelecido para cada tipo de fibra [1]. Portanto, dado cada precursor possuir o seu próprio padrão de exotérmica, a química de cada precursor é individual, pelo que o controlo da temperatura e do fluxo de ar nos fornos de oxidação devem ser adaptados para cada precursor, proporcionando a estabilização da reacção exotérmica.

4.3 Caracterização da Fibra Oxidada

Para a produção de fibras de carbono as fibras PAN, tal como já foi visto, sofrem uma etapa termo-oxidativa com produção da fibra oxidada, de forma a ocorrer uma estabilização da estrutura do poliácridonitrilo, garantindo que esta fibra se torne estável o suficiente para não fundir nem degradar durante o tratamento térmico da carbonização. Pelo que se torna indispensável uma forma de avaliação do grau de oxidação para estabelecer as condições ótimas da estabilização. Ao longo dos anos tem-se vindo a estabelecer diferentes métodos para avaliação do grau de oxidação:

1. Medição do teor de oxigénio: O teor de oxigénio é determinado por análise elementar, contudo é muitas vezes estabelecido por diferença. Segundo o autor Toho Beslon os valores do teor de oxigénio encontram-se entre 5-15% (W/W), e que o preferível será de 8-12% (W/W). Neste estudo observou-se que o homopolímero PAN continha 0% de O₂ enquanto um copolímero de acrilonitrilo tem, teoricamente, menos de 3%. Toho estabeleceu ainda que a saturação máxima de oxigénio ronda o valor dos 20%, enquanto valores abaixo dos 15% resulta em fibras de carbono com propriedades reduzidas, e que abaixo de 5% reduzem o rendimento em fibra carbonizada.
2. Medição da densidade: Num processo de produção, onde o controlo e a alteração de condições têm de ser por vezes imediato, um método de caracterização rápido e eficaz será a medição da densidade da fibra oxidada. Durante a estabilização, onde são usadas diferentes temperaturas com diferentes tempos de residência, observa-se [1, 22] que a densidade tem um andamento crescente, atingindo um valor constante a longos tempos de estabilização. Admite-se que, para obter uma fibra de carbono com boas características mecânicas, a fibra oxidada deverá ter uma densidade de cerca de 1,375 gcm⁻³. Os autores Bajaj e Roopanwal atribuem o aumento de densidade ao maior empacotamento das cadeias moleculares, dada a ciclização dos grupos nitrilo.
3. Medição da absorção de água (teor de humidade em equilíbrio): Em 1976, Toray mediu a capacidade de absorção de água pela colocação de cerca de 2 g de fibra oxidada num exsiccador por 16h sobre uma solução aquosa saturada de sulfato de amónia a 25°C para garantir um ambiente com humidade controlada a 81% a 25 °C. A absorção de água é então determinada da seguinte forma [1]:

$$\frac{(W - W_0)}{W_0} \times 100$$

Equação 4.2 - Teor de Humidade da fibra oxidada

Onde W é a massa da fibra após a absorção, e W_0 a massa de fibra após secar durante 2h a 120°C. O autor afirmou que um teor de humidade de 5-10% é o desejável, que inferior a 3,5% produz fibra de carbono fraca, e que acima de 15% iria diminuir o rendimento da carbonização.

4. Medição do encolhimento químico: o encolhimento durante a estabilização tem uma contribuição tanto física, designado encolhimento de entropia, como uma contribuição química, chamado encolhimento de reacção. Fitzer *et al* usaram o encolhimento químico para seguir o progresso da reacção de estabilização de um terpolímero PAN (6% de MA e 1% de ITA) usando uma análise termoquímica a uma taxa de 3°Cmin⁻¹. Com um aquecimento linear, obtiveram uma representação gráfica com a representação do encolhimento e da sua derivada, que permite distinguir o encolhimento de entropia do químico, em que para este último é possível identificar o início e o fim. Com isto, foi então possível determinar as condições óptimas de operação para este polímero.
5. Atingir 24% de encolhimento para garantir 50% de ciclização: Nas etapas iniciais da estabilização, a fibra mantida a um comprimento constante irá desenvolver tensão, contraindo cerca de 10% à medida que se aproxima da temperatura de transição vítrea (T_g) da fibra, atingindo um máximo próximo dos 150°C, devido ao relaxamento de entropia das regiões formadas na estrutura da fibra PAN que não possuem ordem cristalina lateral. Para se obter uma fibra de carbono com as melhores propriedades mecânicas, Watt definiu que a optimização da oxidação deveria ser conduzida para obter 50% de ciclização. Bahl e Manocha determinaram então que uma ciclização de 50% correspondia a um encolhimento de 24%, e apresentaram uma relação empírica para determinar o tempo de pré-oxidação, aproximado, a qualquer temperatura. Que para copolímeros PAN é dada da seguinte forma [1]:

$$\log t(h) = \frac{5900}{T(K)} - 10.6 - \log\left(\frac{\text{denier}}{4.34}\right)$$

Equação 4.3 - Tempo de pré-oxidação para copolímeros

6. Determinação do Índice de Aromaticidade (AI): A estabilidade da estrutura de PAN é conseguida através da conversão da cadeia aberta a fechada, estrutura aromatizada, e a aromaticidade assim desenvolvida pode ser determinada por difracção de raio-X. Para determinar o Índice de Aromaticidade através de um método mais fácil, Tsai apresentou um novo método através da calorimetria diferencial de varrimento (DSC), argumentando que a temperatura de *on-set* da exotérmica é a temperatura de início da ciclização do poliácrlonitrilo, e o calor exotérmico é maioritariamente atribuído à reacção de ciclização.

Os estudos mostraram que quanto maior for o grau de ciclização, menor será o calor libertado na exotérmica da fibra PAN oxidada. Assim o AI pode ser definido como [23]:

$$AI = \frac{H_v - H_0}{H_v} \times 100\%$$

Equação 4.4 - Índice de Aromaticidade

Onde:

- H_v é o calor exotérmico libertado da fibra precursora (PF), *i.e.* antes da etapa termo-oxidativa

- H_0 calor exotérmico libertado da fibra PA oxidada.

Tsai considerou, naquela altura, que o valor de 58% seria o valor desejado.

7. Estabelecer um modelo para a estabilização: Dunham e Eddie estabeleceram um modelo matemático do processo de estabilização para fibras PAN entre 12-60k e confirmaram a teoria com experiências usando uma fibra PAN Courtauld SAF (6%MA, 1% ITA) de 1.22d'tex de 3k e de 12k, em que no filamento destas fibras foi incorporado um termopar. As equações que regem o modelo são baseadas pelas velocidades das reacções químicas, balanços de massa das espécies reactivas, transferência de massa radial e o de transferência de calor radial dentro do filamento. Eles mostraram que o filamento da fibra pode ter 15°C a mais do que a temperatura do forno de oxidação e que o modelo prediz as temperaturas medidas bastante bem, excepto se, o que seria de se esperar, nas condições de reacções de oxidação descontroladas. Após vários ensaios verificou-se que o modelo não é aplicável a temperaturas acima dos 245°C [1].

4.3.1 Métodos de caracterização da Fibra Oxidada

A caracterização da fibra obtida pela etapa de oxidação deve ser feita para garantir as propriedades desejadas das fibras de carbono. Esta é feita atendendo as propriedades tanto físicas como químicas.

A caracterização física e química pode ser conseguida de diversas formas. Seguidamente serão enumeradas algumas técnicas possíveis [1], dando posteriormente atenção às técnicas a ser apresentadas neste trabalho:

- Massa por unidade de comprimento- Título gravimétrico;
- Determinação da Densidade;
- Determinação do Diâmetro;
- Testes à tracção do filamento:
 - Medição do módulo de elasticidade do filamento;
 - Medição da resistência à tracção do filamento;
- Determinação do teor de acabamento da fibra PAN oxidada;

- Observação do núcleo;

E ainda algumas práticas de análise instrumental [1]:

- Análise Térmica:
 - Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC);
 - Análise Termogravimétrica (TGA);
 - Análise Mecânica Dinâmica (DMA);
 - Análise Termomecânica (TMA);
- Cromatografia;
- Espectroscopia de Infra-Vermelhos;
- Análise elementar;

4.3.1.1 Densidade

Como em todos os produtos, o valor comercial da fibra oxidada parte pelas características que possui que lhe possibilitam ter aplicações variadas. Uma característica importante é a capacidade da FOX ser ignífuga a uma atmosfera normal. No entanto verifica-se que a fibra apenas possui esta propriedade quando a sua densidade é superior a $1,37 \text{ gcm}^{-3}$ [1], pelo que se torna indispensável a determinação da densidade.

Muitas técnicas para determinação da densidade das fibras foram empregues, contudo algumas técnicas têm-se tornado mais usuais. Uma das técnicas largamente utilizada é a de **coluna de gradiente de densidades**, em que é necessário observar o nível em que uma amostra de teste estabiliza numa coluna de líquidos, em que a densidade aumenta uniformemente de cima para baixo.

A coluna deverá medir cerca de 40-50 mm de diâmetro interno, e normalmente graduada de 0 no topo e 100 cm na base, sendo possível colocar até três destas colunas num banho de água controlado a $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Uma vantagem deste método é que as colunas quando preparadas poderão ser calibradas com esferas de vidro de densidade conhecida.

Diferentes líquidos são usados para criar o gradiente de densidades de trabalho (ver Tabela 4.1), dependendo da densidade do material de teste. Um exemplo de coluna de gradiente de densidades é apresentado na Figura 4.12.

Tabela 4.1 - Líquidos usados na preparação da coluna de gradientes de densidades, Adaptado de [1]

Líquido Leve	Líquido Pesado	Gama de Densidade (gcm^{-3})
n-Hexano	Tetracloroeto de Carbono	0,66-1,59
Água	ZnCl ₂ estabilizado com HCl	1,00-2,00
Tetracloroeto de Carbono	1,2-dibromoetano ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$)	1,60-2,18
Tetracloroeto de Carbono	Dibromometano (BrCH_2Br)	1,60-2,47

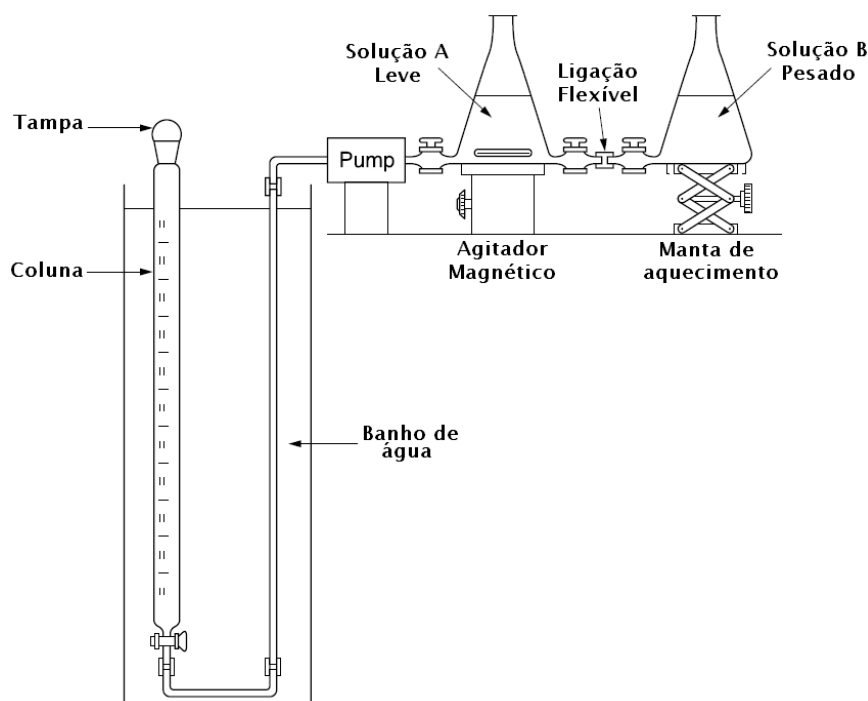


Figura 4.12 - Coluna de Gradiente de Densidades, Adaptado de [1]

Nesta técnica o líquido mais denso deverá ser inserido num frasco que contém o líquido leve, sendo este último agitado continuamente com um agitador magnético. As ligações são feitas com juntas de vidro esféricas e cliques ou tubos de borracha de silicone.

Inicialmente tirava-se partido da gravidade para encher a coluna através de um capilar para controlar o fluxo, todavia, agora é usada uma bomba para o mesmo propósito, a uma taxa de $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Uma amostra (2-5 mm), identificada com um nó de identificação, previamente humedecida no líquido mais leve durante 10 minutos deverá ser introduzida na coluna já calibrada. A coluna por sua vez deverá ser tapada com uma rolha para evitar a evaporação do solvente. Após um período de 2 h, a posição que a amostra tiver alcançado é a leitura a ser feita.

À medida que a coluna se torna bloqueada com amostras passadas estas poderão ser arrastadas juntamente com as esferas de calibração presentes na coluna. A coluna deverá então ser novamente calibrada para uma nova utilização.

De momento alguns laboratórios usam um picnómetro para determinar a densidade com um gás, com comportamento de gás perfeito, a penetrar nas amostras. O método do picnómetro, concebido para medir o volume real de materiais sólidos empregando o princípio de Arquimedes de fluido de deslocamento e a técnica de expansão de gás (lei de Boyle), usa neste caso um gás como fluido de deslocamento, uma vez que penetra nos poros mais finos que asseguram a máxima precisão. Observa-se, não surpreendentemente, que os resultados obtidos por este método diferem dos restantes que usam líquidos.

O **picnómetro de gás** considera a Lei dos Gases Perfeitos para determinar o volume da amostra, e sabendo o volume da amostra, da célula de teste e do reservatório do gás, juntamente com a variação da pressão, a densidade absoluta pode ser calculada pela massa da amostra e pelo seu volume. O método, no entanto, requer uma grande quantidade de amostras, entre 0,5 a 10 g. Contudo, o teste é não-destrutivo, e para haver garantias na precisão considera-se, normalmente, 10 iterações.

Por ser necessário um gás a penetrar nos poros da amostra, o hélio é recomendado uma vez que as suas pequenas dimensões atômicas asseguram a penetração em fendas e poros que se aproximam a 0,2 nm de diâmetro. O seu comportamento como um gás ideal, ter baixa viscosidade, ser inerte e não ter propensão para se adsorver em superfícies minerais é também desejável.

Outros gases tais como o azoto (N_2), o árgon (Ar) podem ser utilizados, muitas vezes, com nenhuma diferença mensurável. A utilização de azoto ou o SF_6 é indicada quando o hélio é capaz de penetrar a estrutura sólida (por exemplo, em polímeros de baixa densidade e de material de origem vegetal).

Para perceber o funcionamento do picnómetro será de seguida apresentada a teoria que reporta o seu funcionamento.

Pela abertura da primeira válvula solenóide (ver Figura 9.1 do Anexo B) de acesso à câmara da célula, o sistema encontra-se à pressão atmosférica P_a , sendo purgada com hélio. O estado do sistema fica então definido por:

$$P_a V_c = nRT_a$$

Equação 4.5

Onde n corresponde ao número de moles que ocupam o volume V_c , à pressão P_a (ambiente) e à temperatura T_a (ambiente) dada em Kelvin, com R a constante dos gases perfeitos.

Após a introdução da amostra de volume V_p na câmara da célula, a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$P_2 (V_c - V_p) = n_2 RT_a$$

Equação 4.6

Sendo P_2 a pressão acima da pressão ambiente e n_2 o número total de moles de gás contido na célula da amostra. Quando a segunda válvula solenóide abre, dando acesso ao volume adicionado, V_A , ao volume da célula, a pressão reduz para um valor mais baixo, P_3

$$P_3 (V_c - V_p + V_A) = n_2 RT_a + n_A RT_a$$

Equação 4.7

Substituindo o último termo da equação por $P_a V_A$, obtemos a Equação 4.8:

$$P_3(V_c - V_p + V_a) = n_2RT_a + P_aV_A$$

Equação 4.8

Pela Equação 4.6 pode-se substituir n_2RT_a por $P_2(V_c - V_p)$:

$$P_3(V_c - V_p + V_a) = P_2(V_c - V_p) + P_aV_A \Leftrightarrow (P_3 - P_2)(V_c - V_p) = (P_a - P_3)V_A$$

Equação 4.9

Isolando o termo $(V_c - V_p)$:

$$V_c - V_p = \frac{(P_a - P_3)V_A}{P_3 - P_2}$$

Equação 4.10

Após algumas manipulações algébricas usando as pressões P_a , P_2 e P_3 é possível determinar o volume da amostra, V_p :

$$V_p = V_c + \frac{V_A}{1 - \frac{(P_2 - P_a)}{(P_3 - P_a)}}$$

Equação 4.11

Como todas as medidas de pressão são relativamente à pressão atmosférica, e esta é anulada antes da pressurização, P_a é zero. Assim podemos obter a expressão de operação do picnómetro:

$$V_p = V_c + \frac{V_A}{1 - \left(\frac{P_2}{P_3}\right)}$$

Equação 4.12

Já com o valor do volume da amostra determinado, considerando que a densidade absoluta de uma amostra é dada pelo quociente (Equação 4.13) entre a massa da amostra e o seu volume, podemos por fim determinar a densidade.

$$\rho = \frac{m_a}{V_p}$$

Equação 4.13

A maioria dos picnómetros usados é programada de forma a calcularem o valor da densidade, sendo a massa da mostra um dos parâmetros a inserir no início de uma análise.

4.3.1.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O DSC, Calorimetria Diferencial de Varrimento, pertence a um grupo de sistemas de análise térmica que mede a temperatura e fluxo de calor associado com as transições no material em estudo, em função do tempo numa atmosfera controlada.

Este grupo de análises permite obter informações qualitativas e quantitativas sobre alterações físicas ou químicas que envolvam processos tanto endotérmicos (absorção de calor) como exotérmicos (libertação de calor), ou ainda alterações na capacidade calorífica.

O DSC possibilita a análise de uma amostra durante o seu aquecimento, arrefecimento, ou mesmo em condições isotérmicas. A partir de uma análise, a leitura de um termograma (ver Figura 4.13) permite obter várias informações, tais como:

- Transições vítreas;
- Pontos de fusão e de ebulição;
- Tempo e temperatura de cristalização;
- Cristalinidade percentual;
- Calores de fusão e de reacções;
- Calor específico;
- Estabilidade oxidativa/térmica;
- Taxa e grau de cura;
- Cinética da reacção;
- Pureza.

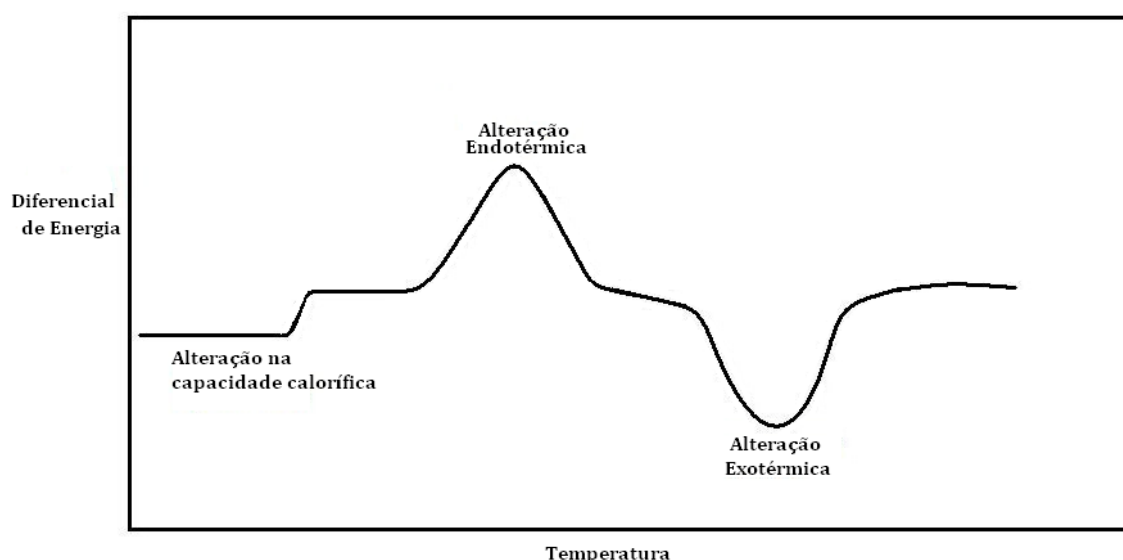


Figura 4.13- Típico Termograma de DSC

As medições realizadas no DSC podem ser feitas em dois tipos de equipamentos. Um que mede a diferença de temperatura, através dos termopares, causada pela diferença do fluxo de calor entre a amostra e a referência (ver Figura 4.14) – DSC de fluxo de calor; e outro que mede a potência de aquecimento eléctrico necessário para compensar a diferença em fluxo de calor – DSC de compensação de potência.

Quando ocorre uma alteração termodinâmica, existe uma diferença de temperatura resultante (ΔT) entre os dois recipientes, o que é proporcional à variação de entalpia (ΔH), a capacidade calorífica (C), e a resistência térmica total (R). A resistência térmica é constituída por R_0 e R_S , em que R_0 é a resistência do aparelho devido à separação da amostra, dos aquecedores e dos termómetros de resistência de platina, enquanto R_S é a resistência da amostra e de outros factores como o contacto térmico imperfeito. No DSC, o diferencial de entrada de energia para os dois aquecedores dq/dt é registado e pode ser relacionado com o fluxo de calor verdadeiro [1]:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_S - C_R) \frac{dT}{dt} - RC_S \frac{d^2q}{dt^2}$$

Equação 4.14 - Diferencial de energia no DSC

Onde:

dH/dt : Taxa de absorção de calor por unidade de tempo;

dq/dt : Entrada de energia;

C_S : Capacidade calorífica da amostra;

C_R : Capacidade calorífica da referência;

$(C_S - C_R)dT/dt$: Deslocamento da linha de base a partir do nível zero;

R : Resistência Térmica.

O segundo termo é desprezível quando as capacidades térmicas da amostra e da referência são comparáveis; enquanto o terceiro termo, o atraso térmico, depende de R . Este termo pode ser reduzido para um nível aceitável através da redução do tamanho das células, que irá reduzir a R_0 , e o uso de pequenas quantidades de material (menos de 20 mg) para reduzir a R_S . Assim apenas será necessário determinar $-(dq/dt)$.

Para melhor resolução, as amostras devem ser películas finas ou grânulos fino que deverão ser colocados num cadinho de alumínio, que tem uma tampa abaulada que está dobrada em posição.

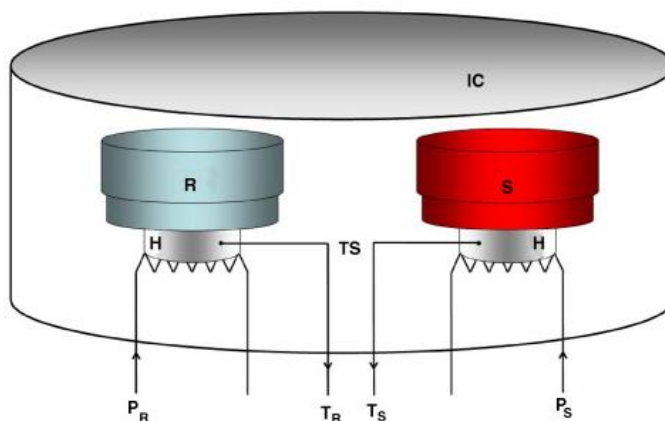


Figura 4.14 - Representação esquemática do dispositivo de DSC, S, célula de amostra; R, célula de referência, H, bobina de aquecimento; IC, invólucro de isolamento; TS, sensor de temperatura, T_S e T_R são as temperaturas medidas na célula de amostra e na célula de referência, respectivamente; P_R e P_S são o *output* de calor para a célula de referência e de amostra, respectivamente

4.3.1.3 Análise de Infra-Vermelhos

A espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa o infravermelho como região do espectro electromagnético, em que a região de análise é normalmente entre os 4000 e os 800cm^{-1} [1].

Tal como as diversas técnicas espectroscópicas, o IV pode ser usado para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra, pois cada molécula apresenta um conjunto específico de frequências de vibração.

As vibrações de alongamento têm uma frequência maior do que as vibrações de flexão do mesmo grupo. Observa-se que quanto menor a massa do átomo, maior a frequência de vibração. Quanto mais forte for a ligação, maior a frequência de vibração e para grupos de átomos com a mesma massa, um grupo com uma ligação tripla tem uma maior frequência de vibração do que um grupo com ligação dupla, o que, por sua vez, é maior do que uma ligação simples.

O acto de vibração não é suficiente por si só. Para a molécula apresentar um espectro de IV, a vibração tem de ser associada a uma mudança no momento dipolar da mesma.

A preparação da amostra para análise depende da natureza da substância investigada. No caso dos líquidos deve ser dada preferência a uma forma pura, em que uma gota do líquido dever ser colocada numa placa de sal altamente polido, tal como NaCl, KBr ou AgCl, e uma outra placa deverá ser colocada em cima, e as duas lamelas deverão ser então prensadas em conjunto para assegurar uma camada líquida.

No caso de a amostra não poder ser colocada na sua forma pura, então uma solução deverá ser preparada (normalmente cerca de $0,2\text{ M}$). A substância deve ser dissolvida num solvente adequado para IV tal como o CCl_4 ($4.000\text{-}1.230\text{ cm}^{-1}$), CS_2 ($1390\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) CHCl_3 ($1647\text{-}1661\text{cm}^{-1}$), mas nunca água, pois esta possui vibrações na região analisada [1].

Ao lidar com sólidos, existem duas técnicas:

1. O método de *Mull* (mistura): O sólido deverá ser finamente triturado (1-2 mm) num almofariz de ágata e completamente misturado com um líquido não-volátil de fraca absorção, de modo a formar uma mistura que será colada entre as placas. Possíveis agentes de mistura são o *Nujol* (óleo mineral), *Fluorolube S* (hidrocarbonetos perfluorados), hexaclorobutadieno ou percloroKerosene. Água nunca deve ser usada em qualquer uma destas operações e as placas são normalmente secas num exsiccador.
2. *Pellet* de KBr ou método de disco: A amostra é moída finamente com KBr puro e seco, colocado num molde, e com vácuo aplicado ($130\text{-}260\text{ Nm}^{-2}\text{Hg}$) para remover o ar retido deve ser finalmente prensado numa prensa hidráulica para formar um sistema transparente-*pellet* ou disco.
3. DRIFTS FTIR, a ser de seguida apresentada por ser uma técnica de FTIR

Espectroscopia de Infra-vermelhos Transformada de Fourier – FTIR

O FTIR é baseado no interferómetro de Michelson. Nesta técnica uma fonte de luz gera energia na região de interesse, idealmente uma luz verdadeiramente monocromática, a qual é passada através de um divisor de feixe, dirigindo a luz em duas direcções perpendiculares entre si, com um feixe dirigido para um espelho fixo e depois volta para o separador de feixe enquanto o outro feixe passa por um espelho em movimento, permitindo que comprimento do percurso total seja variado em função do primeiro feixe. Os dois caminhos encontram-se no divisor de feixe, onde eles se recombinaem.

A diferença no comprimento dos dois caminhos dá interferências construtivas e destrutivas, criando um interferograma (ver Figura 4.15). O feixe re combinado passa através da amostra, que absorve todos os comprimentos de onda que são característicos do espectro da amostra e subtrai comprimentos de onda específicos do interferograma, permitindo que o detector dê as variações de energia como resposta ao longo do tempo para todos os comprimentos de onda, simultaneamente. Um feixe de laser é sobreposto para fornecer uma referência de instrumento.

O instrumento é ligado a um computador que converte a energia do espectro em função do tempo para um espectro de frequência em função da intensidade, utilizando uma função matemática denominada de Transformada de Fourier.

A espectroscopia de infra-vermelhos simples ou de FTIR permitem então realizar o estudo das fibras PAN. O IV é uma técnica útil para determinação da razão -COO/-CN de um precursor PAN.

A análise da etapa de estabilização oxidativa para produção de fibras de carbono pode ser estudado, onde se poderá realizar estudo da ciclização das cadeias de PAN [7, 10, 24, 25, 26, 27].

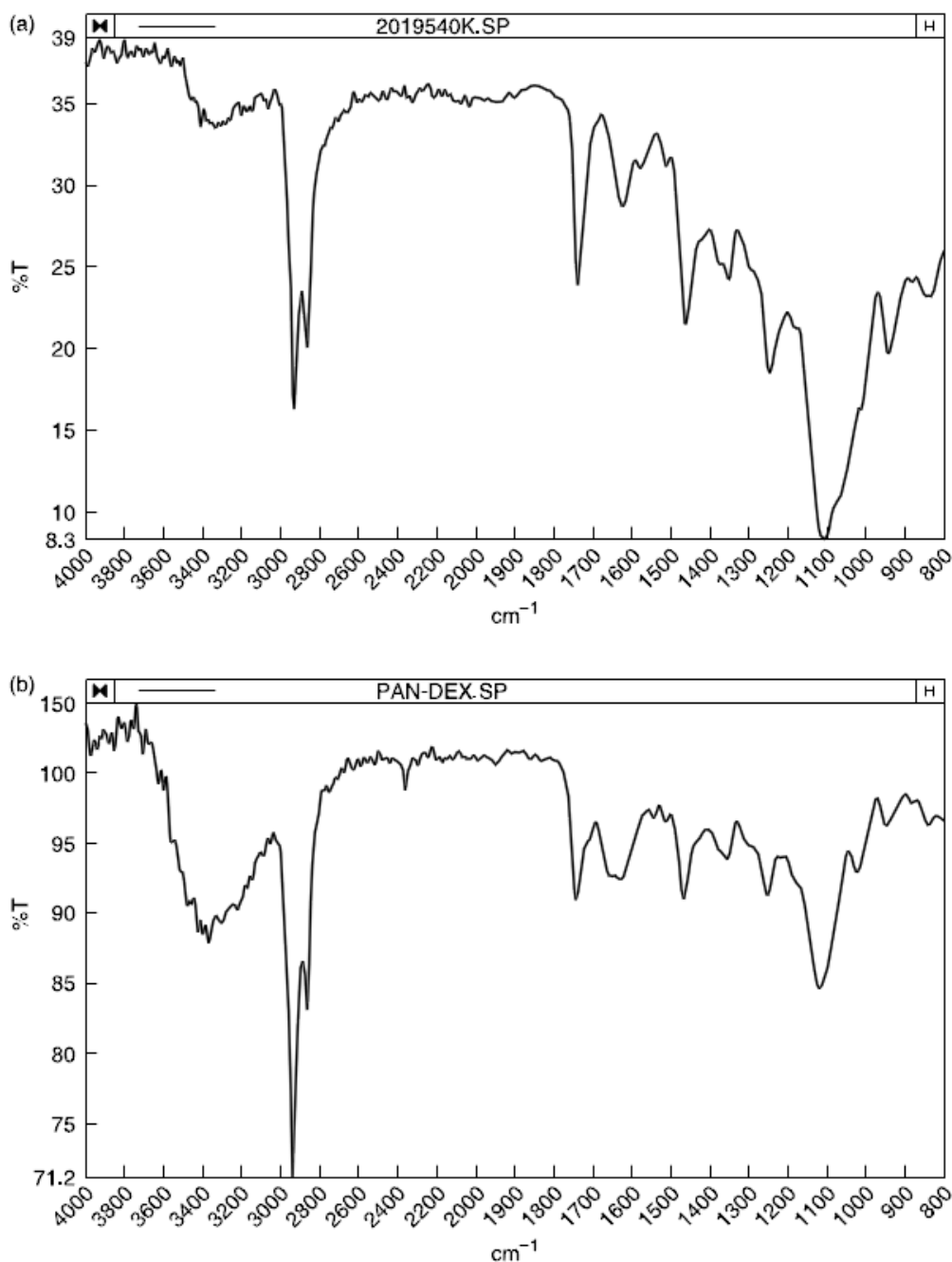


Figura 4.15 – *Fingerprint* de uma fibra oxidada de PAN tratada com um acabamento patenteado: a) fibra oxidada, b) fibra oxidada com acabamento [1]

As amostras sólidas podem ser analisadas com diferentes técnicas. É agora exemplo, a técnica de DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Esta técnica de reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier, estuda a química de superfície de um pó de elevada área superficial, em especial catalisadores, mas é também utilizado para analisar polímeros de espumas, pós, fibras, materiais compósitos e pós minerais.

Uma vantagem da espectroscopia de IV é a capacidade de analisar quase qualquer forma, sólida, líquida ou gasosa, tal como recebidas. Esta forma de adaptabilidade oferece uma vantagem sobre outros métodos, tais como o RMN, a cromatografia ou a espectrometria de massa, que normalmente

requerem amostras que devem ser solúveis ou voláteis. DRIFTS é uma de várias técnicas de amostragem de IV disponíveis que permite a análise de amostras difíceis com o mínimo do trabalho.

A análise de DRIFTS dos pós é feita por focalizar a luz infravermelha para o pó (por vezes diluído numa matriz não absorvente). A luz dispersa é então recolhida e transmitida para o detector de IR. DRIFTS FTIR pode também ser aplicado a outros materiais com superfícies mate ou opaca, tais como tecidos e plásticos.

5. Materiais e Métodos

5.1 Materiais Estudados

As amostras usadas neste trabalho foram obtidas após a etapa de estabilização oxidativa em contínuo, conseguida nos fornos de oxidação presentes na Instalação Piloto 2. Os fornos de oxidação são de múltiplas zonas com várias passagens, em que existem rolos de reentrada, e rolos exteriores motorizados usados para realizar o estiramento da fibra.

As fibras oxidadas analisadas foram obtidas a partir de diferentes precursores de poliacrilonitrilo de 320k obtidos nas instalações fabris, com temperaturas de oxidação entre os 200-300°C. As amostras foram sujeitas à caracterização por Densidade, DSC, FTIR e por um outro parâmetro de qualidade para além da densidade, o LOI.

A primeira parte do trabalho consistiu na análise de amostras com diferentes tempos de residência na etapa de estabilização, desde o precursor, PFOx1, até à saída desta fase. As amostras serão designadas por FOX_AZ_BP, onde **A** representa a zona dos fornos e **B** a respectiva passagem.

A segunda parte compreendeu o estudo de fibras oxidadas obtidas a partir de três precursores diferentes: o PFOx1, o PFOx2 e o PFOx3.

Um primeiro estudo comparativo foi realizado, tendo sido as amostras recolhidas à saída da etapa de oxidação, em que para cada precursor se analisaram dois materiais que diferiam na temperatura da última zona. A designação dada às amostras foi de FOX_TC, com **C** igual à temperatura da última zona dada em °C.

O segundo estudo foi realizado apenas para o precursor PFOx3. Aqui analisaram-se, numa primeira fase, cinco amostras de temperaturas de última zona diferentes. Foi usada a mesma nomenclatura que do estudo anterior.

Por fim, realizou-se para uma das temperaturas de última zona a análise de três amostras que diferiam na velocidade de um dos rolos exteriores. A nomenclatura aqui usada foi de FOX_VD, com **D** o valor da velocidade do rolo em *m.min*⁻¹.

Apresenta-se a seguinte tabela resumo com as diferenças nas amostras da segunda fase de estudo:

Tabela 5.1 - Resumo da designação atribuída às fibras para o estudo da análise comparativa

Amostra	T_Z4 (°C)	vM1 (m/min)
PFOx1	-	-
FOX_TC4	C4	D1
FOX_TC5	C5	D1
PFOx2	-	-
FOX_TC4	C4	D1
FOX_TC5	C5	D1
PFOx3	-	-
FOX_TC1	C1	D1
FOX_TC2	C4	D1
FOX_TC3	C3	D1
FOX_TC4/VD1	C4	D1
FOX_TC5	C5	D1
FOX_VD2	C4	D2
FOX_VD3	C4	D3

5.2 Métodos e Instrumentação

Este subcapítulo tem o intuito de descrever os equipamentos e métodos aplicados para o desenvolvimento deste trabalho, bem como descrever os procedimentos das diferentes técnicas usadas.

5.2.1 Densidade

Na caracterização das fibras um dos objectivos inicialmente propostos neste trabalho era fazer a consolidação do método implementado na empresa. Para cumprir este objectivo foi apresentado um diagrama de causa-efeito (ver Figura 2.1) em que foram apresentadas diversas causas que se pensou influenciar o valor da densidade.

As amostras preparadas (3,5 – 6,5g) para análise sofreram sempre um entrançado para garantir um melhor empacotamento da desta de forma a proporcionar uma melhor análise.

O primeiro estudo realizado para perceber os factores de variação do valor da densidade foi a **determinação da taxa de reumidificação da fibra**. A fibra oxidada apresenta um teor máximo de humidade de 8%. Uma vez que o vapor de água presente afecta o valor de volume de amostra medido, realiza-se a secagem da amostra antes de qualquer análise. Contudo, esta fibra tem a capacidade de reumidificar bastante depressa, pelo que se pensou em determinar a variação da massa da fibra ao longo do tempo (aumento da humidade), para perceber se o tempo que se leva a

colocar a mostra, já depois de seca, na célula da amostra para realizar a medição influenciaria a sua humidade.

Assim, procedeu-se à secagem da amostra por 15 minutos na estufa a 145°C, com o acréscimo de 15 minutos de arrefecimento no exsiccador, e depois colocou-se a amostra sobre uma balança e foi-se registando ao longo do tempo (por 30 min) o valor de massa medido.

A percentagem de humidade considerada para a amostra foi determinada pela próxima equação:

$$\%Humidade = \frac{m_{fibra} - m_{fibraseca}}{m_{fibraseca}} \times 100$$

Equação 5.1

Onde:

m_{fibra} - massa da fibra medida (g);

$m_{fibraseca}$ - massa da fibra determinada após a secagem e o tempo de arrefecimento (g).

O segundo caso de estudo foi a **influência da significância da massa de amostra** medida, uma vez que a balança utilizada apresentava um valor de menor medição (0,001g) 10 vezes maior do que o valor parâmetro de entrada no picnómetro (0,0001g).

Para este estudo foi realizada uma medição com uma amostra do actual PI (Padrão Interno) da fábrica (E51). Esta medição foi realizada segundo o método a consolidar.

Uma vez que o picnómetro apenas mede o valor do volume da amostra, e a densidade é uma medida indirecta por cálculo através da Equação 4.13, o estudo passou apenas pela determinação da densidade, de acordo com a já referida equação, com a variação no número de algarismos significativos na determinação da massa da amostra.

Para a avaliação da **influência da %Humidade da amostra** no valor de densidade, em todos os ensaios para consolidação do método foi determinada a humidade da amostra em análise, dada pela equação 5.1.

A análise deste parâmetro será apenas pela representação gráfica dos valores da densidade em função deste valor.

A influência da temperatura no valor da densidade foi realizado da mesma forma que no estudo da influência da %Humidade na amostra. A medição da temperatura lida pelo equipamento foi sempre registada, e a análise passou pela observação dos valores de densidade.

Um dos principais objectivos era realizar a **consolidação do método**. Para esta fase do trabalho foram consideradas duas amostras de fibra oxidada do Padrão Interno (PI) actual da empresa. Para as várias etapas de medição foram sempre consideradas as mesmas amostras físicas, tratadas como se fossem uma nova amostra. A utilização da mesma amostra física foi feita para que não pudesse haver outro factor de variação, como por exemplo as possíveis flutuações de temperatura nos fornos de oxidação.

Uma vez que a preparação de cada amostra implica um troço de cabo de mais de 1,5 m (para garantir a massa desejada), e serem necessárias várias medições para um estudo estatístico, o uso de uma nova amostra para cada medição podia implicar amostras com variações muito grandes na densidade, apesar de serem recolhidas da mesma bobine. Para tal ser minimizado, foram recolhidas duas amostras consecutivas da mesma bobine, amostras que serão aqui denominadas de amostras 1 e 2.

Para garantir que as repetições de medições estariam nas mesmas condições, cada amostra após de analisada foi “desentrançada” (remoção do entrançado) e colocada para reumidificar no mesmo ambiente que a bobine original se encontrava.

O início deste estudo começou pela verificação das condições do equipamento, em que numa análise realizada com uma amostra diferente das anteriormente analisadas (amostra 0), foi aberta a tampa da câmara por dois minutos entre análises. Este procedimento possibilitou observar o andamento dos valores obtidos com o picnómetro, e perceber se o equipamento responde de forma linear a este factor de variação.

Em primeira análise observaram-se os parâmetros que poderiam ser variados numa medição. Os dois parâmetros que influenciam directamente o valor medido são: o modo de purga do gás antes de começar a análise; e o número de corridas máximo que o aparelho realiza antes de dar resposta.

A purga da amostra é importante na medida em que esta serve para arrastar as impurezas e os vapores que poderão estar a contaminar a amostra, realizando assim uma “limpeza” da superfície da amostra. Assim sendo, este parâmetro deverá influenciar, mesmo que não muito, o valor da densidade. A purga escolhida poderá ser feita tanto de acordo com o seu modo de purga (pulsos, fluxo contínuo ou a vácuo), mas também com a sua duração (nº de pulsos ou tempo de purga em minutos).

Considerando que o picnómetro considera sempre três valores de volume medidos para a média, em que o desvio entre eles seja inferior a 0,001, o número de corridas máximo ($run_{máx}$) que o aparelho concretiza é importante. Se pensarmos que o aumento do número de análises implica um aumento das vezes de purga da amostra, é de pensar que quantas mais corridas forem efectuadas, mais estabilizado poderá estar o valor medido, visto a amostra já ter sido eficazmente “limpa”.

Esta consolidação passou pela análise dos valores de densidade, e do respectivo desvio, obtidos para diferentes situações, são elas:

- Variação do modo de purga da amostra:
 - 5 Pulsos
 - 10 Pulsos
 - 20 Pulsos
 - Fluxo contínuo de 1 min

- Variação do número máximo de corridas durante as medições:
 - 9 Corridas
 - 6 Corridas

Numa primeira fase realizou-se a análise para a variação do modo de purga considerando o valor de corridas máximo superior – 9 corridas. Após a observação dos valores admitiu-se para a segunda fase o modo de purga que se pensou ser o mais indicado (5 pulsos), e procedeu-se à variação do número de corridas máximo, para chegar à combinação a usar no método.

O último trabalho, tendo em conta este método de caracterização, foi a **medição da densidade de várias amostras**. Para a medição das densidades foi considerado o método consolidado na etapa anterior já com a incerteza determinada.

5.2.1.1 Equipamentos e Material

Nesta secção será apresentado todo o material usado para a caracterização das fibras, bem como para a consolidação do método:

- Balança
 - Modelo: PM460 Delta Range -USTER AUTOSORTER II
 - Marca: Mettler Toledo
 - Incerteza: $\pm 0,001$ g
- Picnómetro de gás
 - Modelo: ULTRAPYC 1200e
 - Marca: Quantachrome Instruments
 - Gás usado: Hélio
 - Pressão de operação: 19 psig
- Estufa
 - Modelo: Omron E5AS
 - Marca: Heraeus
 - $T_{\text{operação}}$: 145 °C

5.2.1.2 Procedimento Experimental

1. Foi preparada uma amostra através do corte de um troço de cabo com cerca de 1,75m, por forma a obter uma massa entre os 3,5g e os 6g;
2. A amostra foi então entrançada até ter um tamanho compatível com o da célula;
3. Após o entrançado, a fibra foi colocada para secar por 15 minutos a 145 °C;
4. Depois de seca, ao retirar da estufa, a amostra foi colocada numa caixa de *petri* previamente tarada, e logo colocada num exsiccador para arrefecer durante 15 minutos;
5. Depois desse tempo a caixa de *petri*, fechada com a amostra lá dentro, foi pesada para a determinação de $m_{\text{fibra.seca}}$;

6. Com a amostra fechada na caixa para não reumidificar, foi tarada a célula da amostra, e seguidamente pesada a amostra o mais rápido possível;
7. Já com a amostra pesada (esperou-se apenas 2 segundos para a estabilização da massa), colocou-se a célula na respectiva câmara e fechada a tampa do picnómetro.
8. Após a realização da análise com os respectivos parâmetros de análise, recolheu-se a amostra e pesou-se a célula rapidamente para observar se a havia tido alteração da massa.

5.2.2 DSC

A variação da entalpia, das amostras de fibra preparadas, durante o processo de aquecimento foi analisada com um equipamento da TA Instruments, o DSC Q20, com uma temperatura inicial de 0 °C até os 400 °C, com uma atmosfera oxidante (O₂) e uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

O método de aquecimento usado foi o de rampa, com um fluxo de gás (O₂) de 50mL/min e uma massa de amostra entre os 2-3 mg.

Para a análise da variação da entalpia lida nos termogramas foi admitido o sentido oposto ao convencional, i.e., as reacções exotérmicas orientadas segundo o eixo positivo das ordenadas.

Para a determinação do calor libertado das reacções exotérmicas observadas foram considerados quatro métodos, dois considerando uma linha de base Linear, e outros dois considerando uma linha de base Sigmoidal. A integração foi realizada com o auxílio do *software* que acompanha o DSC. Este permite ainda a determinação dos parâmetros de caracterização como a temperatura máxima e a de *on-set*.

5.2.2.1 Equipamentos e Material

- DSC
Modelo: DSC Q20
Marca: TA Instruments
- Balança Analítica
Modelo: KERN ABT 120-5DM
Marca: KERN
Incerteza: $\pm 0,00001$ g
- Unidade criogénica
Modelo: Refrigerated Cooling System- RCS40
Marca: TA Instruments
- Prensa
Modelo: Tzero™ press
Marca: TA Instruments

- Cadinhos e Tampas
Material: Alumínio
Modelo: Tzero pan
Marca: TA Instruments
- Desionizador
Modelo: YBI-01
Marca: AKern

5.2.2.2 Procedimento Experimental

1. Cortaram-se pedaços de fibra com cerca de 5 mm de comprimento;
2. Seguidamente tarou-se o cadinho de Al e a respectiva tampa;
3. Pesaram-se entre 2-3 mg de fibra;
4. Antes de ler a massa de fibra, desionizou-se o cadinho já com a tampa colocada;
5. Depois registou-se o valor da massa e prensou-se a tampa do cadinho;
6. Iniciou-se a análise com um cadinho vazio como referência após a introdução da massa final no *software*, como parâmetro conhecido;

5.2.3 FTIR

A espectroscopia com Transformada de Fourier, FTIR, foi realizada com auxílio de um equipamento Genesis II FTIRTM da Matson. Dado a fibra oxidada não ser solúvel nos solventes usados para o PAN, foi então aplicada uma técnica para sólidos, o DRIFTS, numa gama de 4000 a 400cm⁻¹, com o KBr como matriz. O interferograma foi conseguido com 64 *scans* por amostra.

Para obter o interferograma final, o espectro dado em função da transmitância foi convertido a unidades de Kubelka-Munk, para uma análise mais simples.

5.2.3.1 Equipamentos e Materiais

- FTIR
Modelo: 960M0000
Marca: Genesis II FTIRTM Matson
- Balança Analítica
Modelo: KERN ABT 120-5DM
Marca: KERN
Incerteza: $\pm 0,00001$ g
- Estufa
Modelo: Omron E5AS
Marca: Heraeus
T_{operação}: 100 °C

5.2.3.2 Procedimento Experimental

Para a técnica de DRIFTS foi considerado uma matriz (KBr) com a relação de 10:1 para a fibra oxidada.

1. Colocou-se um porta-filtros com KBr puro a secar na estufa a 100 °C por cerca de 3h antes da primeira utilização;
2. Após o tempo de secagem para remoção completa da água, arrefeceu-se o sal num exsicador por cerca de 2h;
3. De seguida cortou-se a fibra em fragmentos o mais pequenos possíveis;
4. Pesaram-se entre 20-40 mg de fibra num vidro de relógio;
5. Pesou-se então a quantidade de KBr (depois de seco e arrefecido), necessário para preparar uma solução sólida a 10%;
6. A mistura sólida foi então moída num almofariz de Ágata e depois colocado para secar na estufa a 100 °C, cerca de 30 minutos para remover a humidade da fibra;
7. Posteriormente colocou-se a mistura para arrefecer no exsicador por mais 30 minutos;
8. Após o arrefecimento da mistura, realizou-se a análise do *branco*- apenas KBr;
9. Por fim, analisou-se a amostra preparada de forma mais homogénea possível.

5.2.4 LOI

Para a caracterização de qualidade da fibra oxidada foi realizada uma técnica para determinação do Índice de Oxigénio Limitante com base na norma ASTM D 2863-06a. Esta norma considera a análise de espécies que se conseguem suportar a si mesmas, ou espécies que se sustentam com ajuda de um suporte, como é exemplo de um pedaço de tecido rectangular, cortado de forma a ser sustentado pelo suporte em U (ver Figura 5.1). Dado que a análise será feita de amostras de cabo e não de tecido, realizou-se uma adaptação da norma.



Figura 5.1 - Suporte em U para a técnica de LOI

Nesta norma uma pequena amostra de ensaio é apoiada verticalmente numa mistura de oxigénio e nitrogénio com um fluxo ascendente através de uma chaminé transparente. A extremidade superior da amostra é incendiada e o comportamento de queima subsequente da amostra é observado para comparar o período para o qual a queima continua, ou o comprimento da espécie que é queimado (ver Tabela 9.2 do Anexo C), com limites especificados para cada queima. Testando uma série de amostras a diferentes concentrações de oxigénio, a concentração de oxigénio mínima para que haja queima é a determinada.

Para a amostra a analisar, fibra oxidada, sabe-se que esta não queima com a produção de chama, pelo que se torna indispensável indicar qual a forma como a fibra se degrada, o seu comportamento de queima.

A fibra oxidada é uma fibra não-inflamável com uma combustão designada *glowing combustion*, ou seja, uma combustão sem chama visível observando-se um efeito de incandescência. Este efeito pode ser observado na Figura 5.2:



Figura 5.2 - Ilustração do efeito de incandescência da fibra oxidada

Esta norma compreende três procedimentos A, B e C. O primeiro é referente à ignição de superfície, o segundo relativamente à propagação da ignição e o último fornece uma comparação com um valor mínimo de índice de oxigénio já determinado, e pode ser realizada utilizando a ignição de superfície ou à de propagação.

O procedimento experimental seguido nesta técnica foi o descrito na secção 11 da norma [28]. Salienta-se que a diferença desta técnica para a usada foi apenas na forma de cálculo de determinação do índice de oxigénio. No caso de [28] o índice é calculado de acordo com uma seguinte expressão:

$$OI = C_F + kd$$

Equação 5.2

Com:

C_F - ao valor final de concentração de oxigénio, em percentagem de volume com uma casa decimal;

d - o intervalo, em percentagem de volume no mínimo de 1 décima, entre os níveis de concentração usados no procedimento;

k - factor obtido pela Tabela 3 da referida norma (ver Tabela 9.3 do Anexo D), e obtido de acordo com a secção 12.2.

No presente estudo considerou-se para o valor de LOI apenas o valor de C_F , que apesar de não ser um valor igual ao obtido segundo a norma dá uma boa aproximação para o valor real.

Como a norma obriga a que a amostra a analisar, que segundo a norma será uma espécie do tipo V, esteja suportada na vertical, construiu-se um suporte em forma de hélice (ver Figura 5.3) que sustentasse a amostra, sendo possível realizar as restantes etapas da análise de igual forma à norma.



Figura 5.3 - Suporte em hélice para a técnica de LOI

Como a maioria da fibra oxidada comercializada, de momento (tendência para o aumento das fibras de grande cabo), é feita na forma de cabo de 48k, e a forma produzida nas instalações da FISPE é de 320k, realizou-se a conversão da amostra para cabo de 48k considerando a seguinte expressão:

$$m_{f_{\text{fibra}48k}} = \frac{48 \times m_{f_{\text{fibra}320k}}}{320}$$

Equação 5.3

Onde a massa da fibra de cabo de 320k em g, é determinada após cortar um pedaço de cabo com um comprimento superior a 15 cm (15-18 cm). Com a Equação 5.1 sabemos quanto teremos de pesar (g) do pedaço cortado para ter o equivalente a um cabo de 48k.

5.2.4.1 Equipamentos e Materiais

Todo o material e equipamentos utilizados encontram-se de acordo com [28], desde o iniciador de chama ao tipo de gás usado (gás Butano). De seguida segue-se a apresentação dos materiais e equipamentos principais:

- LOI (ver Figura 5.4)

Modelo: DRK304A Oxygen Index Detector

Marca: Jinan Drick Instruments Co. Ltd.

Incerteza da escala analógica:

Fluxo de O₂: $\pm 0,05 \text{ Lmin}^{-1}$

Fluxo de N₂: $\pm 0,25 \text{ Lmin}^{-1}$

- Balança

Modelo: PB602-S/FACT

Marca: Mettler Toledo

Incerteza: $\pm 0,01 \text{ g}$

- Suporte da amostra

Material: Cobre

Estrutura: Hélice formada com um passo o mais constante possível, com um diâmetro de aproximadamente 8 mm de diâmetro e cerca de 20 cm de altura

- Cronómetro

Marca: Casio



Figura 5.4 - Detector do Índice de Oxigénio Limitante

6. Resultados e Discussão

6.1 Estudo dos factores de variação na Densidade

6.1.1 Factores da Amostra

6.1.1.1 Taxa de reumidificação da amostra

Atendendo à higroscopicidade da fibra oxidada foi estudado o aumento da % humidade (dada pela Equações 5.1) de uma amostra ao longo do tempo, para perceber o seu andamento. Para tal representou-se o valor da percentagem de humidade e da massa ao longo do tempo (ver Tabela 9.4 Anexo E).

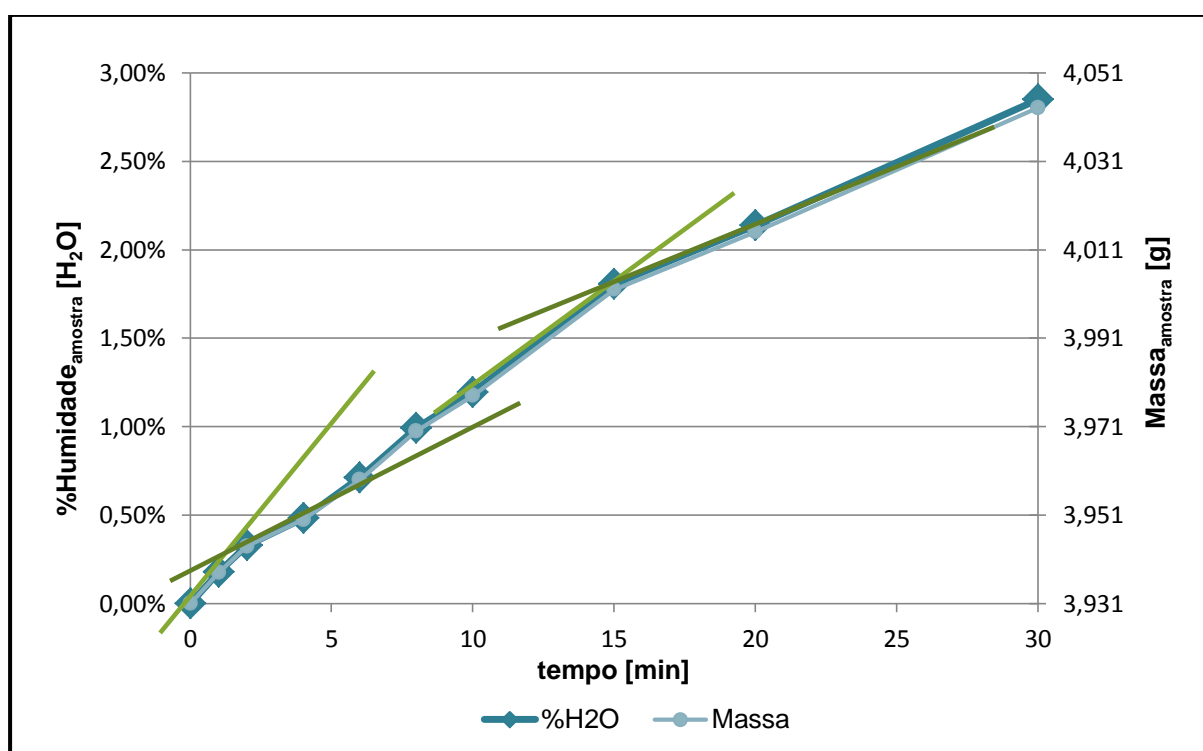


Figura 6.1 - Representação gráfica da variação da %Humidade e Massa (g) da amostra, em função do tempo (min)

Pela observação da Figura 6.1 verifica-se, como seria de esperar, que a %Humidade e a massa da amostra têm o mesmo andamento, visto a humidade ser uma função da massa.

Pode-se verificar que o aumento da humidade não tem um andamento linear, no entanto, observando as tangentes traçadas, verificam-se rectas com declives sucessivamente menores, o que indica que a taxa de reumidificação nos primeiros minutos é superior à taxa ao fim de 15 min.

Como se observa, na figura anterior, a massa é apresentada com 4 algarismos significativos, isto pois a incerteza da balança ($\pm 0,001$ g) usada assim o obriga. Dado que os parâmetros no picnómetro apresentam 4 algarismos significativos, realizou-se um estudo da influência dos algarismos significativos da massa, que será apresentada de seguida.

6.1.1.2 Variação dos algarismos significativos da massa da amostra

O estudo da variação dos algarismos significativos no valor da densidade foi realizado a partir de uma análise feita à amostra 0 (ver Anexo F). Com um total de 9 medições.

Pela Equação 4.13 percebe-se que a densidade dada pelo picnómetro é calculada a partir do valor de massa medido. Assim, para os resultados obtidos na análise da amostra 0, foram variados os algarismos significativos da massa, e observado a variação que tinha na média das densidades.

Na Figura 6.2 está apresentada a variação na densidade para 5 algarismos significativos, e ainda com a alteração nos valores na casa das décimas da milésima e às milésimas.

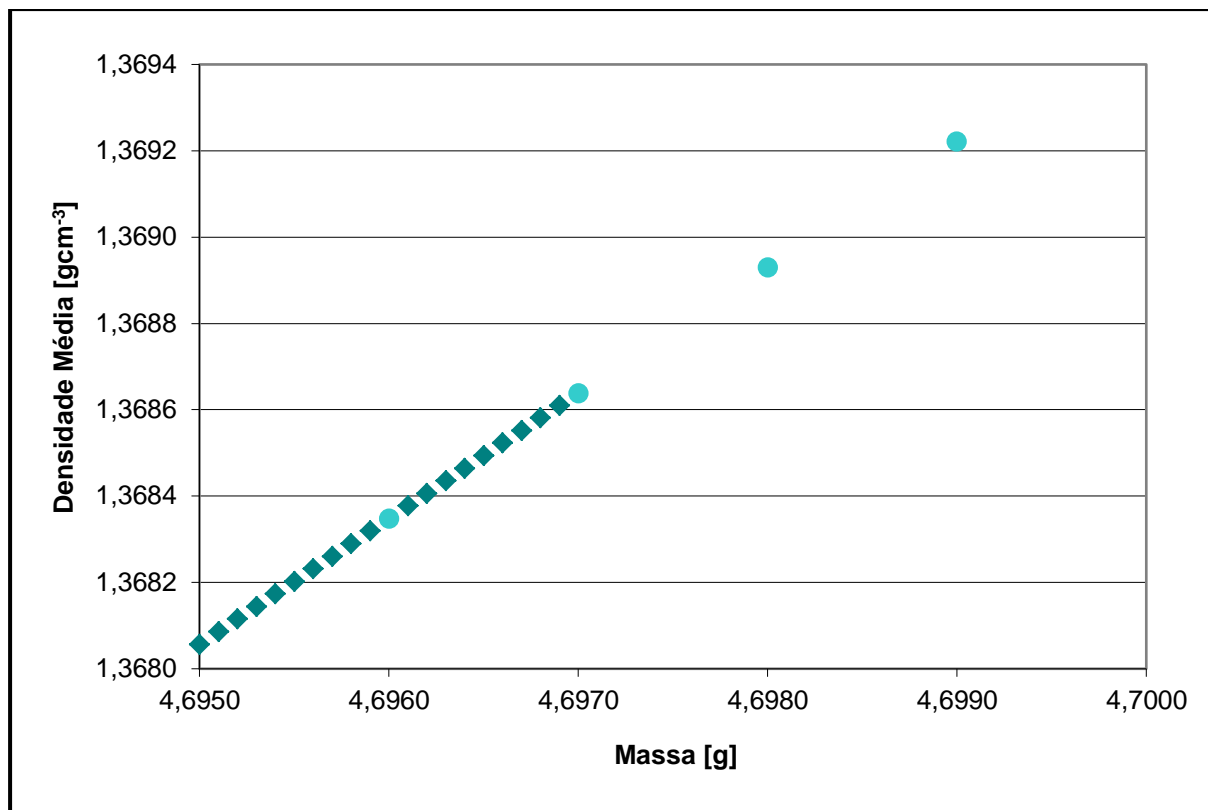


Figura 6.2 - Representação gráfica da influência dos algarismos significativos da massa (g), no valor de densidade (gcm⁻³)

Pela observação da Figura 6.2 observam-se pontos destacados com uma forma circular. Estes são os pontos que correspondem à variação da massa às milésimas. Os restantes pontos são os que apresentam uma variação à décima das milésimas.

Se admitirmos, por momentos, que a significância da densidade é à décima da milésima, observamos que apenas uma variação da massa, na casa das milésimas, teria um efeito significativo no valor da densidade, pois o aumento de uma milésima na massa implica uma variação de cerca de 3 milésimas no valor da densidade.

No entanto, a densidade é apresentada na maioria das fontes bibliográficas, com uma incerteza às centésimas. Observando novamente a figura, verifica-se que para haver uma variação significativa na densidade a massa teria de ser dada à unidade.

Assim sendo, havendo a possibilidade de reduzir a incerteza da densidade, para as milésimas, o mais indicado é usar uma balança com uma incerteza de no mínimo 0,001g.

6.1.2 Consolidação do Método

Tal como proposto no início do trabalho, a consolidação do método actualmente usado na FSIPE foi realizado com a avaliação da influência do modo de purga no valor da densidade.

Foi referido que a análise da influência da %Humidade da amostra seria feita coma análise dos resultados obtidos. Portanto, nos diversos resultados a seguir representados, estará sempre presente o valor da percentagem de humidade da amostra no início da análise, para que seja feita a sua discussão.

6.1.2.1 Influência do modo de purga

Aqui, foram realizadas diversas análises com a variação do modo de purga. A purga foi inicialmente variada no modo de pulsos e realizaram-se análises com 5 pulsos, 10 pulsos 20 pulsos.

Purga com 5 pulsos

Pela observação da Figura 6.3, abaixo apresentada, nota-se que a percentagem de humidade nas amostras não tem uma relação linear com o valor da densidade, o que se comprova pelas diferenças entre os resultados das duas amostras. Enquanto na amostra 1 o valor da densidade aparenta ser proporcional à humidade, ou seja, para uma percentagem de humidade mais baixa, temos um valor de densidade também mais reduzido, para a amostra 2 essa relação não se observa. Nesta última, na segunda série de medições, com um valor de 0,21% de humidade, temos um valor de densidade superior ($1,3690 \text{ gcm}^{-3}$) ao da primeira série de medições ($1,3681 \text{ gcm}^{-3}$), em que nesta a percentagem de humidade era de 0,32%.

Analisando os valores médios obtidos nas diferentes séries de medições (ver Tabela 9.9 do Anexo G), constata-se que o desvio padrão entre estes é de $0,0021 \text{ gcm}^{-3}$, e que a amplitude do intervalo é de $0,0041 \text{ gcm}^{-3}$.

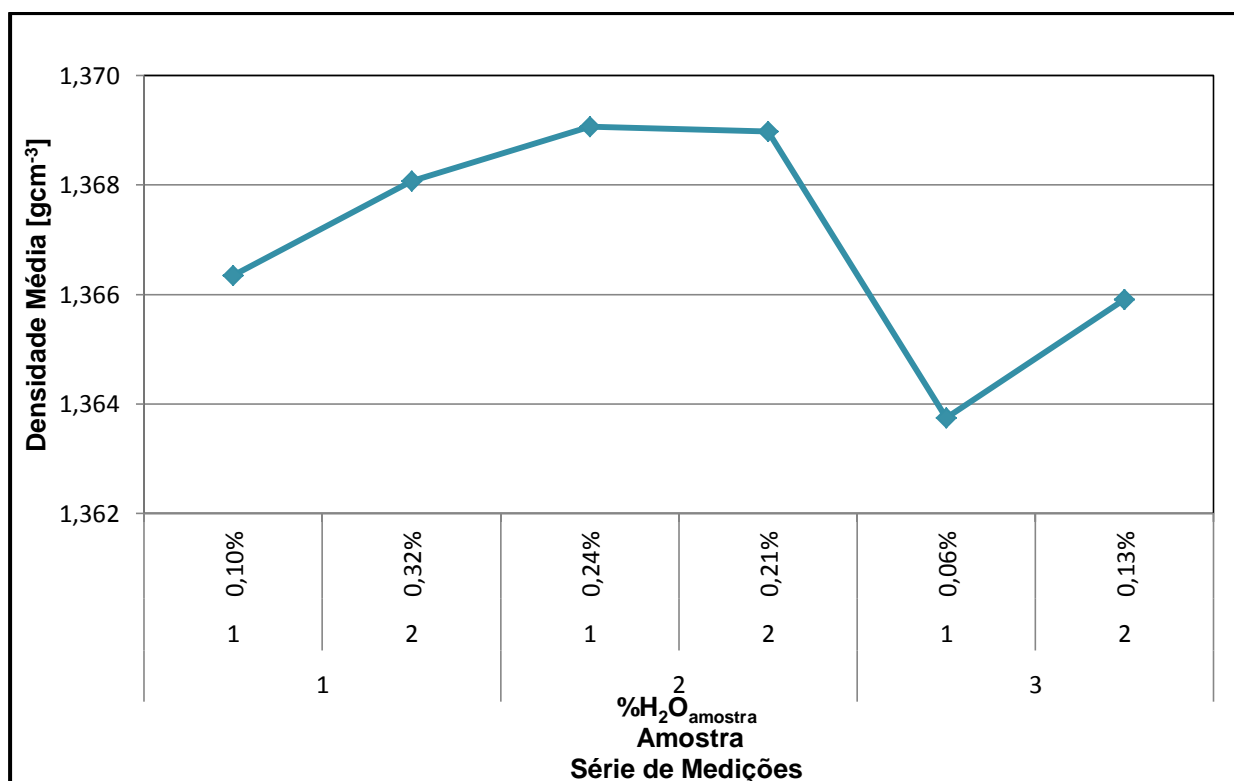


Figura 6.3 - Representação gráfica dos valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 5 pulsos e com um $run_{máx}$ de 9

Purga com 10 pulsos

Pela observação da Figura 6.4 verifica-se que a percentagem de humidade nas amostras não têm uma relação directamente proporcional com o valor da densidade, confirmando a análise apresentada anteriormente para a purga de 5 pulsos. A afirmação anterior é feita com base na variação da humidade e da densidade das duas amostras, pois agora a relação entre a densidade e a humidade surge não na amostra 1, mas sim na amostra 2, enquanto a aleatoriedade observa-se agora na primeira amostra, onde na terceira série de medições, o valor da densidade ($1,3650 \text{ gcm}^{-3}$) é inferior ao da primeira ($1,3659 \text{ gcm}^{-3}$), sendo que esta última apresenta uma percentagem de humidade superior.

Tal como na amostra 1, o desvio padrão entre os valores médios obtidos nas diferentes séries de medições é de $0,0021 \text{ gcm}^{-3}$, e que a amplitude do intervalo é de $0,0042 \text{ gcm}^{-3}$, apenas uma décima de milésima, superior (ver Tabela 9.10 do Anexo G).

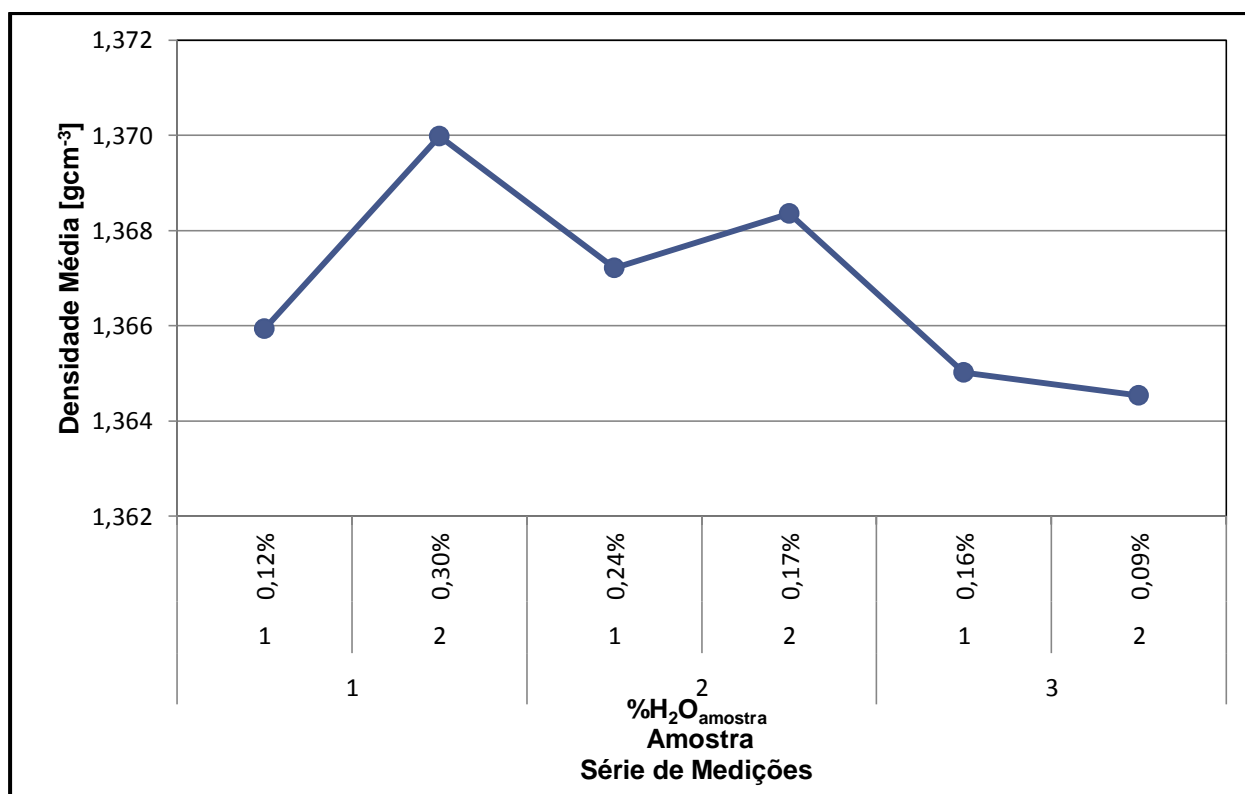


Figura 6.4 - Representação gráfica dos valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 10 pulsos e com um $run_{máx}$ de 9

Purga com 20 pulsos

Na análise da purga com 20 pulsos observa-se (ver Figura 6.5) que a aleatoriedade entre a densidade e a humidade surge em ambas as amostras, onde não podemos constatar nenhuma relação entre estes dois parâmetros. No entanto, verifica-se que o desvio padrão ($0,0004 \text{ gcm}^{-3}$) e amplitude do intervalo ($0,0009 \text{ gcm}^{-3}$) diminuíram cerca 5 vezes em relação aos dois estudos anteriores (ver Tabela 9.12 do Anexo G).

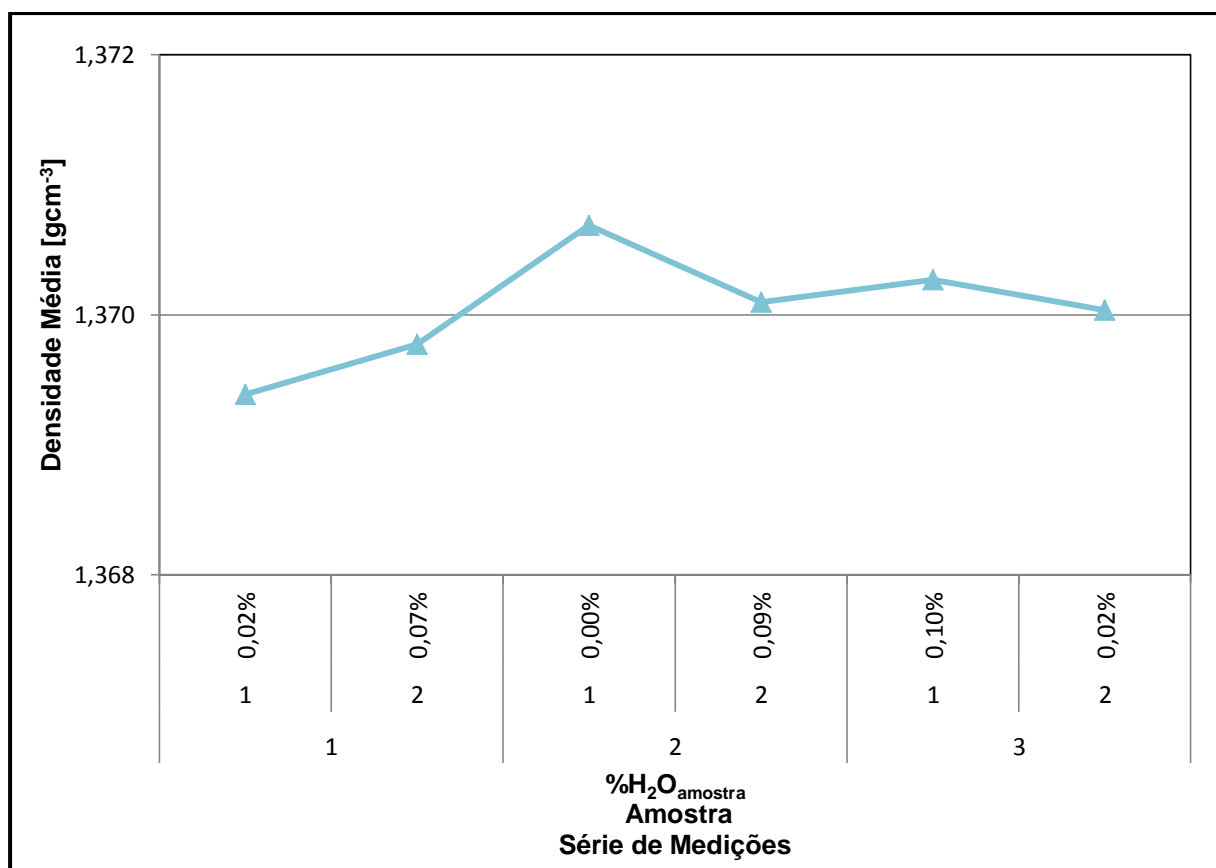


Figura 6.5 - Representação gráfica dos valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 20 pulsos e com um $run_{máx}$ de 9

Análise comparativa

Para perceber qual o número de pulsos a ser empregue nas análises futuras, foi construído o gráfico representado na Figura 6.6.

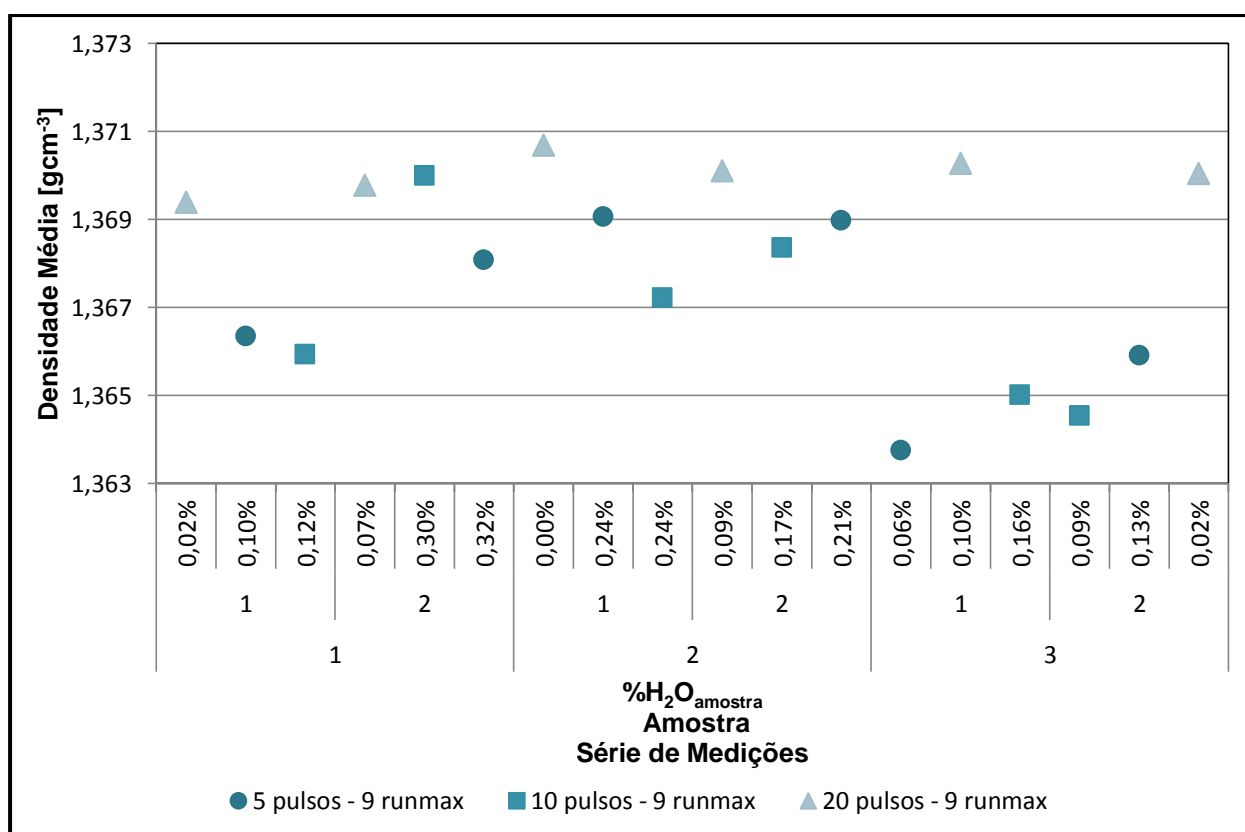


Figura 6.6 - Estudo comparativo das densidades médias em função do número de pulsos da purga com um runmáx de 9

Tal como foi referido, para uma purga de 20 pulsos o desvio padrão dos valores obtidos é significativamente inferior aos restantes, pelo que uma escolha lógica para o método a empregar seria usar esse mesmo número de pulsos. No entanto, visto o picnómetro tratar-se de um equipamento usado em controlo de processo, há que ter em conta o tempo de execução de uma medição.

Assim sendo, apesar da purga feita com um número de pulsos superior levar a um desvio nos valores médio, inferior, o tempo que leva para se obter um valor é em média, cerca de 5 minutos maior do que quando feito com 5 pulsos. Considerando que são aceites um número mínimo de três pontos concordantes, e que para tal, são normalmente realizadas cerca de 5 análises, podemos verificar que por análise perder-se-ia cerca de 25 minutos.

Se avaliarmos relativamente ao valor médio, constata-se que é a média das densidades é mais elevada nos 20 pulsos, e tem um valor mais baixo para os 10 pulsos.

Observa-se que o valor médio da densidade, incluindo os dados dos três tipos de purga apresentados, é de 1,3680 gcm⁻³ (ver Tabela 9.12 do Anexo G), e que o método que menor desvio tem relativamente à média é o de 5 pulsos, pelo que, o estudo deverá agora seguir no sentido de avaliar os possíveis factores de variação da densidade, admitindo uma purga de 5 pulsos.

6.1.2.2 Influência do número máximo de corridas

Com a validação do modo de purga com 5 pulsos, falta realizar o estudo para a variação do número máximo de corridas ($run_{m\acute{a}x}$).

A média dos volumes apresentados pelo picnômetro considera três valores consecutivos com um desvio inferior a 0,005%. Assim, apenas foram considerados dois valores para o número máximo de corridas: 6 e 9. Estes valores foram admitidos pois, qualquer valor abaixo de 6 corridas terá um desvio muito grande no caso de a análise demorar muito a estabilizar pelas condições da amostra, e mais do que 9 corridas poderão levar a um aumento, não justificado, do tempo de análise.

Máximo de 6 corridas

A análise da Figura 6.7, com auxílio da Tabela 9.13 do Anexo H, permite observar que para um número máximo de 6 corridas, mais uma vez não se observa qualquer relação entre a densidade e a percentagem e humidade das amostras. Verificou-se que a densidade média das amostras é de $1,3709 \text{ gcm}^{-3}$ com um desvio padrão de $0,0014 \text{ gcm}^{-3}$, e um intervalo de valores com uma amplitude de $0,0027 \text{ gcm}^{-3}$.

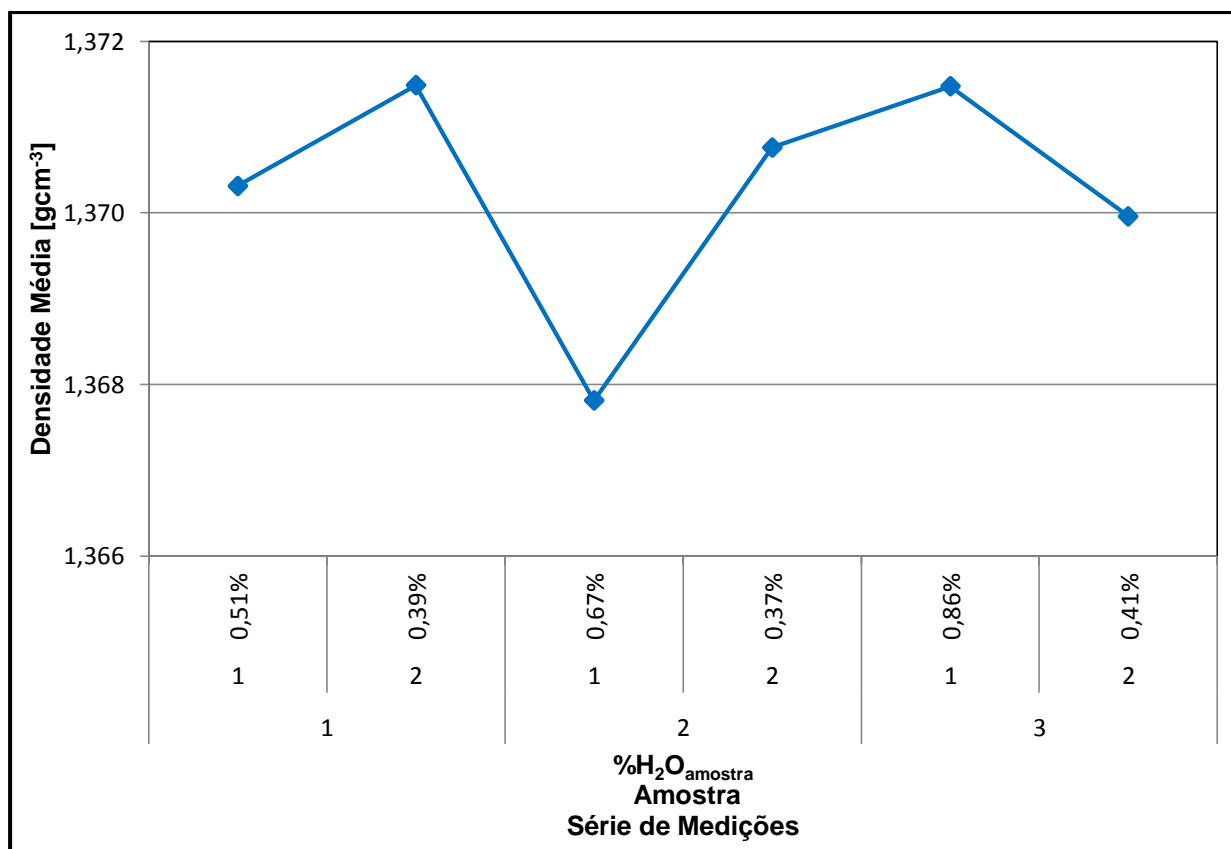


Figura 6.7 - Representação gráfica dos valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, com um número máximo de 6 corridas e para uma purga de 5 pulsos

O estudo com um número máximo de 9 corridas encontra-se presente na Figura 6.3, acima apresentada. Pelo que se segue a análise comparativa das duas análises

Análise comparativa

A última análise realizada foi a comparação dois métodos referidos. Se o mais indicado será o uso de 6 corridas, ou de contrariamente, de 9.

Observando a Figura 6.8 verifica-se que os resultados obtidos com um número máximo de corridas ($run_{máx}$) de 6 apresentam menor dispersão (desvio de $0,0014 \text{ gcm}^{-3}$) do que quando se considerou um número de 9 corridas (desvio de $0,0021 \text{ gcm}^{-3}$), e que por isso apresenta um intervalo com menor amplitude.

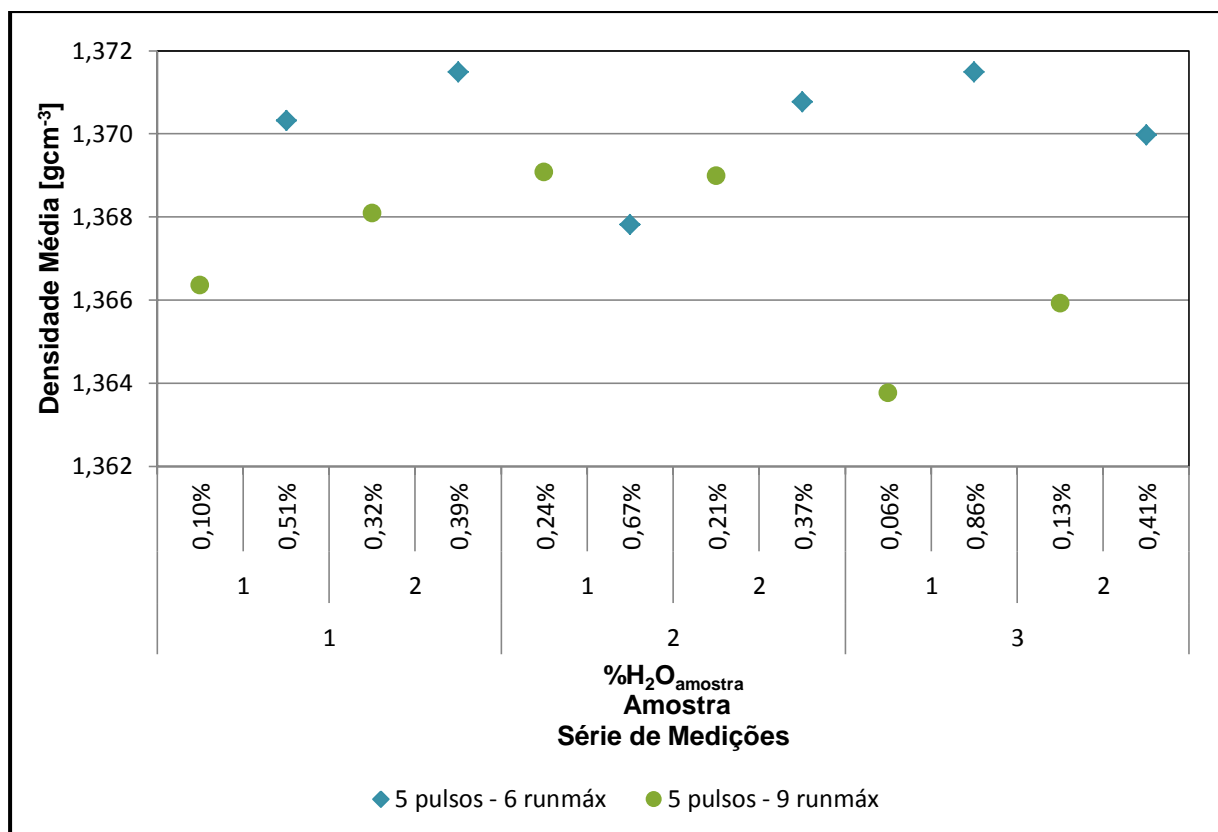


Figura 6.8 - Estudo comparativo das densidades médias em função do número máximo de corridas com uma purga de 5 pulsos

Representando a figura anterior na forma de tabela, obtém-se:

Tabela 6.1 - Estudo comparativo das densidades médias em função do número máximo de corridas com uma purga de 5 pulsos

Série de Medições	Amostra	%H ₂ O _{amostra}	6 run _{max}	9 run _{max}	ρ _{mTOTAL} (gcm ⁻³)
1	1	0,10%		1,3664	1,3664
		0,51%	1,3703		1,3703
	1 Total		1,3703	1,3664	1,3683
	2	0,32%		1,3681	1,3681
		0,39%	1,3715		1,3715
2 Total		1,3715	1,3681	1,3698	
Total			1,3709	1,3672	1,3691
2	1	0,24%		1,3691	1,3691
		0,67%	1,3678		1,3678
	1 Total		1,3678	1,3691	1,3684
	2	0,21%		1,3690	1,3690
		0,37%	1,3708		1,3708
2 Total		1,3708	1,3690	1,3699	
Total			1,3693	1,3690	1,3692
3	1	0,06%		1,3638	1,3638
		0,86%	1,3715		1,3715
	1 Total		1,3715	1,3638	1,3676
	2	0,13%		1,3659	1,3659
		0,41%	1,3700		1,3700
2 Total		1,3700	1,3659	1,3679	
Total			1,3707	1,3648	1,3678
ρ _{mTOTAL} (gcm ⁻³)			1,3703	1,3670	1,3687
σ (gcm ⁻³)			0,0014	0,0021	0,0009
Amplitude do intervalo (gcm ⁻³)			0,0027	0,0041	0,0019

A análise mais atenta da Tabela 6.1 permite verificar que o valor médio de densidade deste estudo é de 1,3687 gcm⁻³, com um desvio padrão dos valores de 0,0009 gcm⁻³ e um intervalo de valores com uma amplitude de 0,0019 gcm⁻³.

Se, tal como no estudo do modo de purga, escolhermos o método que mais se aproxima do valor médio, a análise com 5 pulsos e um número máximo de corridas de 9 é novamente escolhido. Este apresenta um desvio à média inferior (0,0007 gcm⁻³) ao do caso com 6 corridas (0,0016 gcm⁻³).

Então, apesar de se ter um desvio, entre valores medidos, menor quando temos um run_{max} de 6, o método que é considerado como mais adequado para a medição da densidade é o que considera uma purga de 5 pulsos e um número máximo de corridas, igual a 9. Portanto, todas as análises de densidade realizadas futuramente deverão considerar este mesmo método.

Como a amplitude do intervalo dos valores para o método escolhido é de 0,004 gcm⁻³, observa-se que de facto a incerteza do método é inferior à centésima, pelo que por uma questão de segurança, uma vez que não foi feita uma análise estatística completa, a incerteza do método a considerar será de 0,005 gcm⁻³.

6.2 Avaliação da extensão da estabilização oxidativa

Foi proposto no início do trabalho, que uma das etapas a realizar será a avaliação da extensão das reacções decorrentes na etapa de estabilização oxidativa.

Seguidamente serão apresentados os resultados referentes a este estudo. A análise qualitativa e quantitativa, bem como a caracterização de acordo com um parâmetro de qualidade.

6.2.1 Análise Quantitativa

A análise quantitativa da extensão das reacções é conseguida através da determinação do Índice de Aromaticidade. Para a determinação deste parâmetro realizaram-se análises térmica através de DSC.

O estudo dos termogramas permite determinar o calor de combustão libertado durante o aquecimento da fibra analisada, a temperatura de pico-máximo e a temperatura de *on-set*

Primeiro foi necessário estabelecer o método de integração a considerar.

6.2.1.1 Métodos de Integração das curvas obtidas por DSC

Foram considerados quatro métodos de integração, dois admitindo uma linha de base linear e os outros dois considerando uma linha de base Sigmoidal.

Para ambos os casos foram considerados dois pontos de partida: um através da observação cuidada do ponto que, realmente inicia a reacção (Método I); e outro admitindo a temperatura de *on-set* (Método II).

Com estas considerações, e de acordo com a Equação 4.4, foi possível determinar os valores de Índice de Aromaticidade, AI, ao longo da etapa de estabilização oxidativa (ver Tabelas 9.14 e 9.15 do Anexo I). Segue-se a apresentação de um exemplo de termograma analisado para o precursor usado na entrada dos fornos de oxidação, o PFOx1, com uma linha de base Linear pelo Método II.

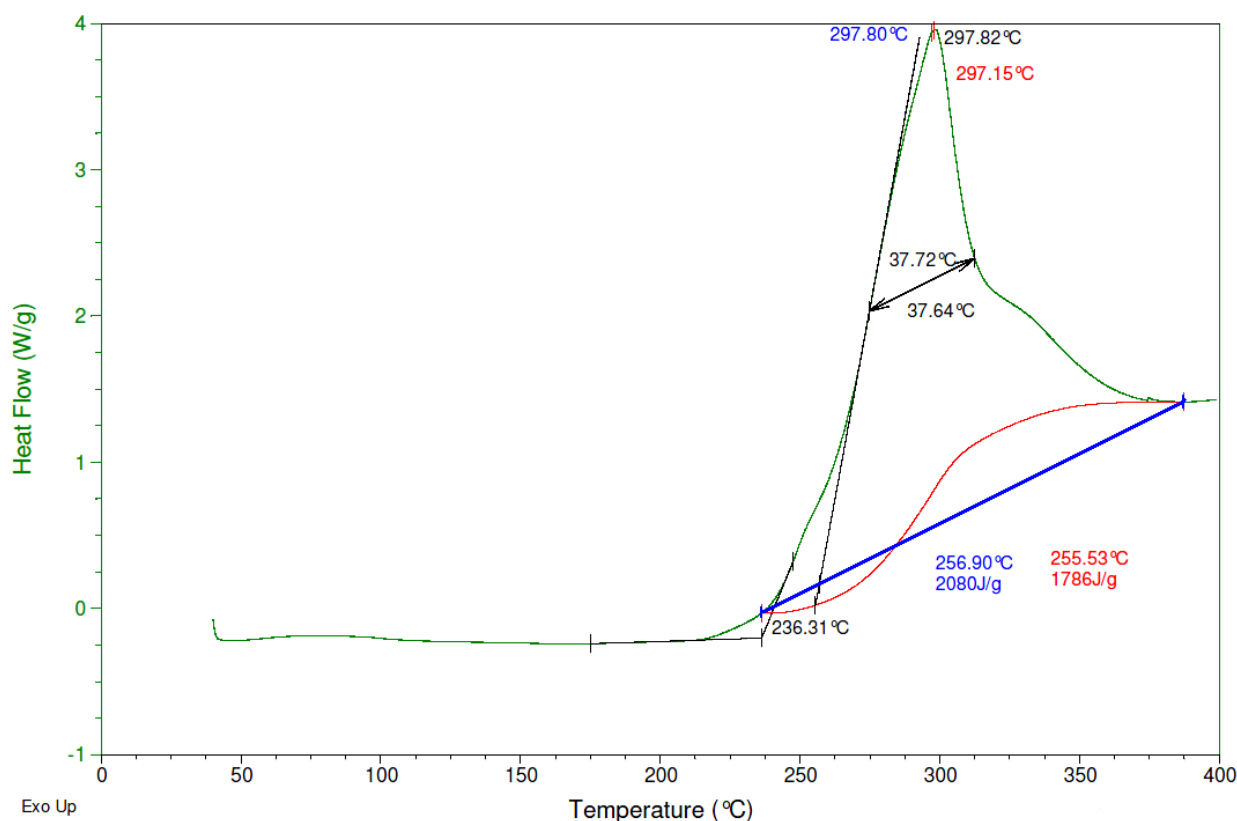


Figura 6.9 - Termograma do precursor PFOx1 com a representação dos dois métodos de integração

Dos valores apresentados na tabela anteriormente mencionada, foram representados, graficamente (ver Figuras 9.2 e 9.3 do Anexo I), os valores de calor libertado em Joules em função do número de passagens dos fornos de oxidação. Estes últimos foram obtidos através do produto do calor determinado nos diferentes métodos de integração, em Joules por grama, e a massa da amostra ($m_{amostra}$) que é conhecida.

Na Figura 6.10 em que foram representados os valores de Índice de Aromaticidade, mais uma vez, partindo da Equação 4.4 [23], observa-se que os quatro métodos apresentados possuem o mesmo andamento, i.e., as curvas possuem pontos de inflexão, são crescentes ou decrescentes, e apresentam máximos e mínimos relativos, para os mesmos intervalos considerados. A desigualdade surge na medida em que, os métodos que consideram uma linha de base Sigmoidal (representados a verde com linhas a tracejado) são, com exceção da zona IV, superiores aos valores obtidos através de uma linha de base Linear (representados a azul com linhas a cheio).

Analisando, mais atentamente, o andamento das curvas conclui-se que estas têm um andamento, geral, de crescimento. O que seria de esperar uma vez que este índice dá a percentagem de aromatização do polímero, ou seja, a percentagem que ciclizou, aromatizou e encontra-se na forma de escada para formação de cadeias com um rendimento em carbono superior.

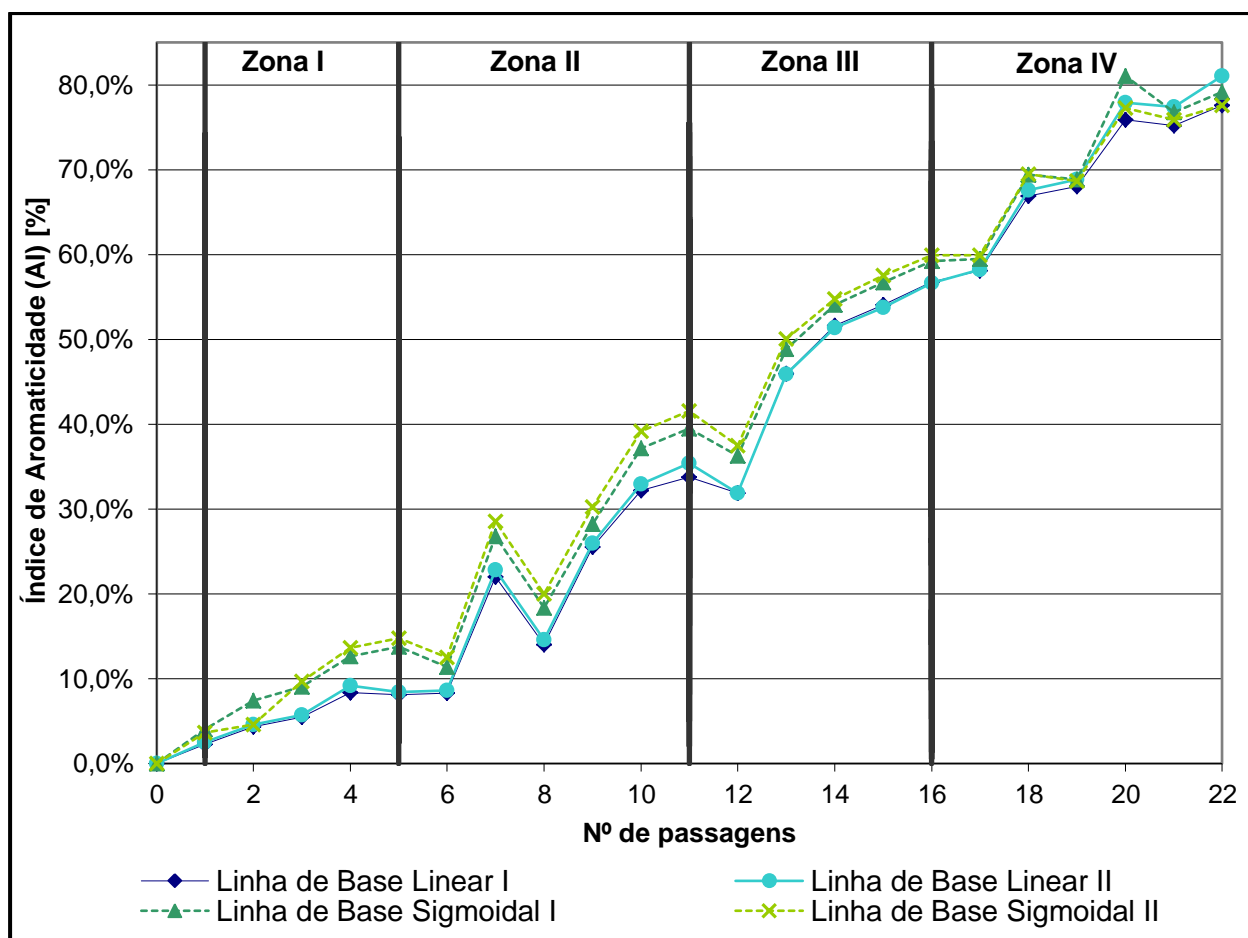


Figura 6.10 - Índice de Aromaticidade ao longo da etapa de estabilização oxidativa, determinado a partir de quatro métodos de integração das curvas de DSC

Nesta representação do AI em função do número de passagens na etapa de estabilização, que se relaciona directamente com o tempo de residência da amostra na etapa, pelo que o andamento das curvas seria o mesmo, observa-se que à saída desta etapa a fibra possui mais de 75% de aromatização concluído.

Construiu-se a tabela seguinte, para a apresentação mais simples, do valor de AI à saída de cada zona, para os diferentes métodos:

Tabela 6.2 - Valor de AI à saída de cada zona para os quatros métodos de integração

Método	Linha de Base Linear		Linha de Base Sigmoidal	
Saída da zona	AI _I	AI _{II}	AI _I	AI _{II}
1	8,1%	8,4%	13,8%	14,8%
2	33,8%	35,4%	39,5%	41,6%
3	56,8%	56,6%	59,3%	59,9%
4	77,6%	81,1%	79,2%	77,6%

Na Tabela 6.2 confirma-se o já referido, que os métodos com uma linha de base Sigmoidal apresentam valores superiores, e que para ambos os casos, à excepção da zona IV, o Método II, ou seja, o que considera como a temperatura inicial a temperatura de on-set da reacção, tem também valores maiores, mesmo que não seja uma variação muito significativa.

Num estudo mais detalhado, verifica-se que à entrada da zona seguinte ocorre uma diminuição no valor da Aromaticidade, não se observando esta redução na última zona. Esta redução pode ser explicada pelo facto da passagem para a zona seguinte obrigar a um tempo maior fora do forno, como é exemplificado na Figura 4.10. Assim, como a reacção de ciclização obriga a um encolhimento químico, e este é reversível [29] o arrefecimento da fibra ao estar fora do forno leva à inversão no sentido da reacção.

O mesmo comportamento não se observa para a zona final, pois, para além desta última fase ser operada a uma temperatura mais elevada, que poderá compensar a passagem pelo rolo exterior, à ciclização já pode ter atingido o ponto de maior estabilidade.

Esta variação é mais acentuada no método que considera a linha de base Sigmoidal, e é maior na passagem da segunda zona para a terceira, como seria de esperar, dado que apresentam uma maior distância entre a saída da zona II e a entrada da zona III.

Um comportamento inesperado foi o andamento das curvas na zona II, onde surge um máximo relativo isolado, contrariando o andamento, sempre crescente, do AI em todas as zonas. Este valor foi validado após uma segunda análise, pelo que o comportamento poderá ser explicado por uma eventual flutuação na temperatura do forno naquele momento, ou mesmo algum erro aleatório por parte do operador na recolha da amostra.

Na zona IV observa-se também um caso imprevisto, a redução do AI da antepenúltima para a penúltima passagem. Pode-se afirmar que, provavelmente poderá, também ter ocorrido uma maior oscilação na temperatura do forno (por norma ronda apenas $\pm 2^{\circ}\text{C}$).

Nesta análise quantitativa analisaram-se também a variação das temperaturas de pico máximo e de on-set das várias amostras (ver Figura 6.11).

Para a curva da temperatura de on-set observa-se que esta tem um andamento, global, decrescente. Este comportamento já seria de esperar, pois à medida que o tempo de residência da fibra aumenta na etapa de estabilização oxidativa (aumento no número de passagens), a fibra vai obtendo um maior Índice de Aromaticidade, visto anteriormente, e, portanto, fica com menos calor para libertar nas reacções de ciclização, o que implica directamente a redução da temperatura de início da reacção.

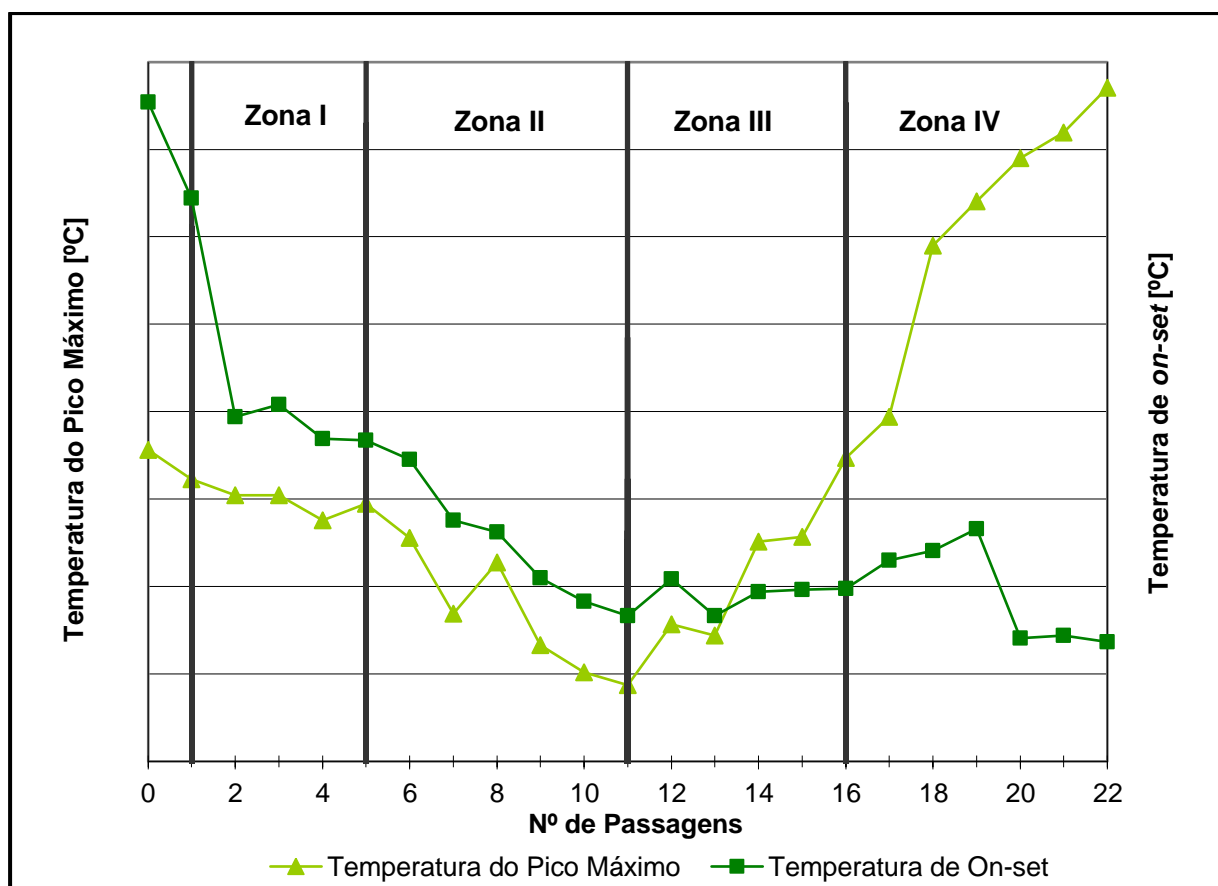


Figura 6.11 - Representação gráfica da variação da Temperatura de Pico Máximo e de on-set em função do número de passagens nos fornos de oxidação.

O comportamento das curvas no caso da temperatura de pico máximo é um pouco mais complexo. Se observarmos o gráfico atentamente, reparamos que esta curva tem dois andamentos: um decrescente e um crescente.

O andamento decrescente observa-se deste o início da etapa de oxidação até ao final da segunda zona, onde obtemos um mínimo, onde se inicia a fase crescente da curva, até ao final de toda a etapa.

Este comportamento pode ser explicado pela consideração dos dois tipos de reacção que ocorrem nesta etapa, uma ciclização, o primeiro pico, seguida de uma oxidação, segundo pico [6], como se observa na curva do exemplo da Figura 6.9.

Considerando que até ao fim da segunda zona a reacção predominante é a de ciclização, percebe-se que com o aumento do AI (decaimento da altura do pico), com a respectiva diminuição da temperatura de *on-set* (ver Figura 9.4 Anexo I), que a temperatura do pico máximo também diminuiria. Este acontecimento mostra que ocorre um movimento de translação horizontal no sentido de diminuição (para a esquerda se considerarmos o sentido convencional da recta real) das temperaturas que caracterizam o sistema – de pico máximo e de *on-set*.

Já no caso das duas últimas zonas, admite-se que as reacções predominantes poderão ser de processos de oxidação [6], (segundo pico) que ocorre a altas temperaturas, que é precisamente o oposto da ciclização. Sendo a estabilização realizada em atmosfera oxidante, o oxigénio do ar irá integrar-se nas cadeias poliméricas formadas, pelo que com o aumento do tempo de residência

teremos uma maior extensão da reacção de oxidação (ver Figura 9.5 do Anexo I). Assim, teremos uma translação horizontal no sentido do aumento das temperaturas, contrariando o caso anterior.

Uma maior percepção visual será garantida quando analisarmos a análise qualitativa da extensão das reacções.

6.2.2 Análise Qualitativa

Nesta análise qualitativa realizar-se-á três técnicas de caracterização distintas: o DSC, o FTIR e a medição da Densidade com um picnómetro de gás.

6.2.2.1 DSC

Com a análise térmica das amostras, através da calorimetria diferencial de varrimento, será possível obter os termogramas para as diferentes amostras, que com a sobreposição das curvas, será possível observar visualmente o aumento da reacção.

Apresentam-se de seguida a sobreposição de apenas algumas amostras da etapa de estabilização, que foram escolhidas por serem as que melhor representam a estabilização.

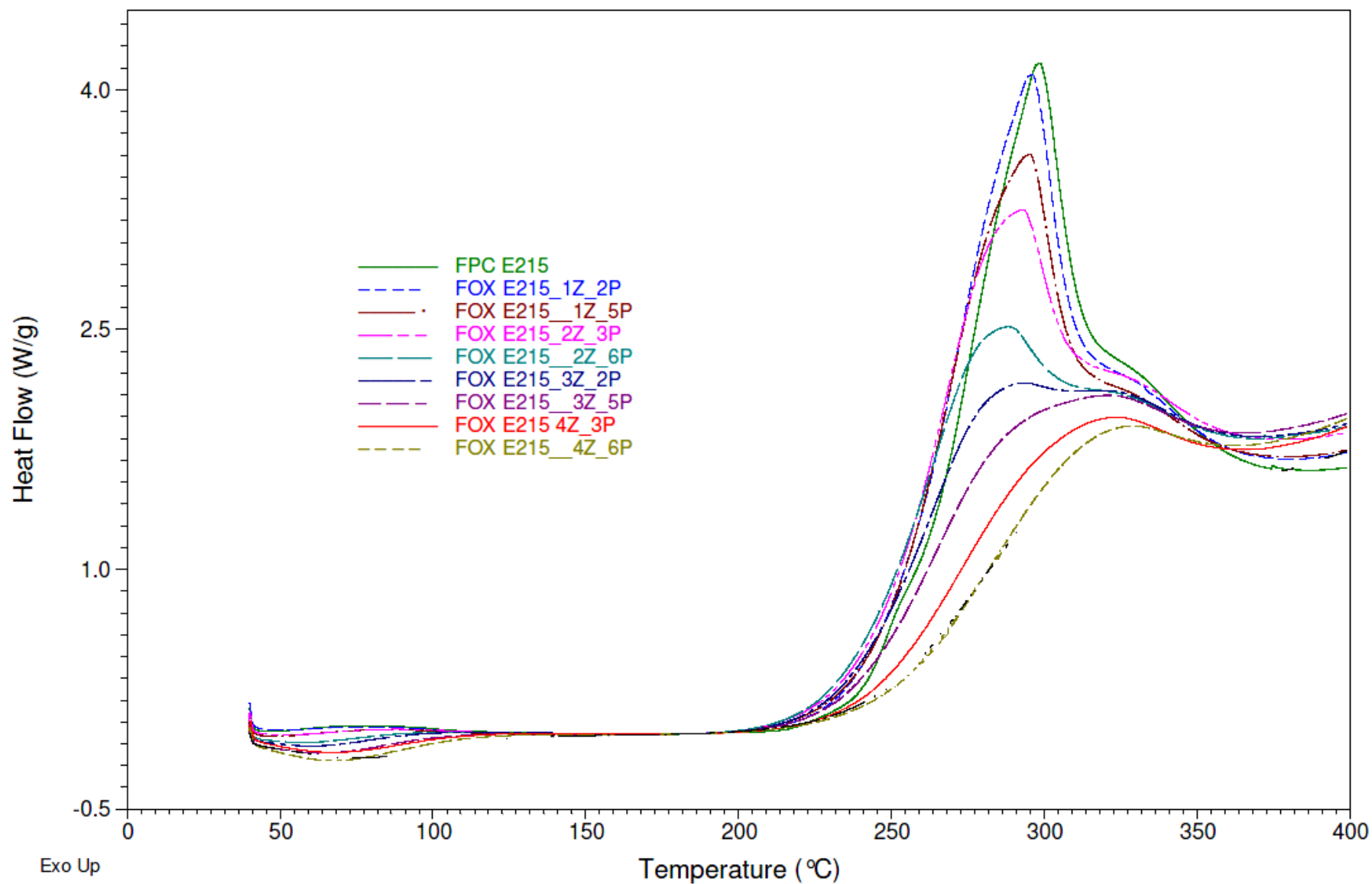


Figura 6.12 - Sobreposição das curvas obtidas em DSC para diferentes amostras ao longo da etapa de estabilização oxidativa

A observação da Figura 6.12 permite visualizar o acontecimento, explicado anteriormente, para a análise da variação da temperatura de *on-set* das curvas.

Aqui constata-se que de facto as curvas são constituídas por dois picos, o da ciclização que ocorre a temperaturas mais baixas, e a oxidação a temperaturas mais altas. Para a ciclização observa-se a então esperada translação horizontal no sentido da diminuição da temperatura, e para a oxidação, exactamente, o oposto.

O andamento global das curvas é no sentido do abatimento das mesmas, ou seja, menor a área por baixo das curvas, que por sua vez leva à libertação de um menor calor, consequência do aumento da Aromaticidade, visto a diferença entre o calor do precursor (PFOx1 representado a verde com linha a cheio), que é o maior, e as demais passagens, será maior.

Este decaimento das curvas permite, apenas pela sua observação, afirmar que de facto a estabilização da fibra está a ocorrer, sem ter de realizar nenhum cálculo.

Visto a fibra oxidada ter uma grande capacidade para absorver água (humidade), quanto mais oxidada a fibra estiver, mais absorverá. Nesse sentido, podemos observar agora para os picos endotérmicos (lado esquerdo do termograma), que representam a evaporação da água. Assim, um maior calor libertado implica uma maior quantidade de água, que por sua vez obriga a que a fibra esteja mais oxidada.

6.2.2.2 FTIR

Com a técnica de DRIFTS foi possível realizar uma técnica de espectroscopia muito rapidamente. Tal como no caso anterior procura-se uma avaliação da extensão das reacções apenas com a sobreposição de espectro. Realizar-se-á numa primeira fase, a análise das mesmas amostras apresentadas no DSC, com excepção da última amostra. Como foram observadas bandas não esperadas em alguns espectros (ver Figura 9.6 do Anexo J) foram realizadas as repetições necessárias para a validação dos dados, e observou-se que essas bandas, não esperadas, eram provocadas por algum ruído e ainda devido à absorção indesejada de CO₂. Assim, construiu-se o interferograma apresentado na Figura 6.13, com o espectro do precursor na base, que permite observar as bandas de interesse, em que apesar de algum ruído em alguns espectros, consegue-se efectuar uma análise correcta.

Na figura poderão ser observadas o aparecimento de novas bandas, mas o mais esperado, o desaparecimento dos grupos nitrilo através da diminuição da intensidade da sua banda característica a 2242 cm⁻¹.

Mais uma vez, podemos inferir sobre a extensão da reacção apenas com a observação da sobreposição de curvas, no presente caso espectros, sem ter que realizar uma análise quantitativa.

Na Tabela 6.3 é realizado um resumo de algumas bandas observadas, que surgem em diversas fontes bibliográficas, em que os artigos mencionados estão apresentados na Tabela 9.16 do Anexo J, e a leitura deve ser feita com auxílio da Tabela 6.4

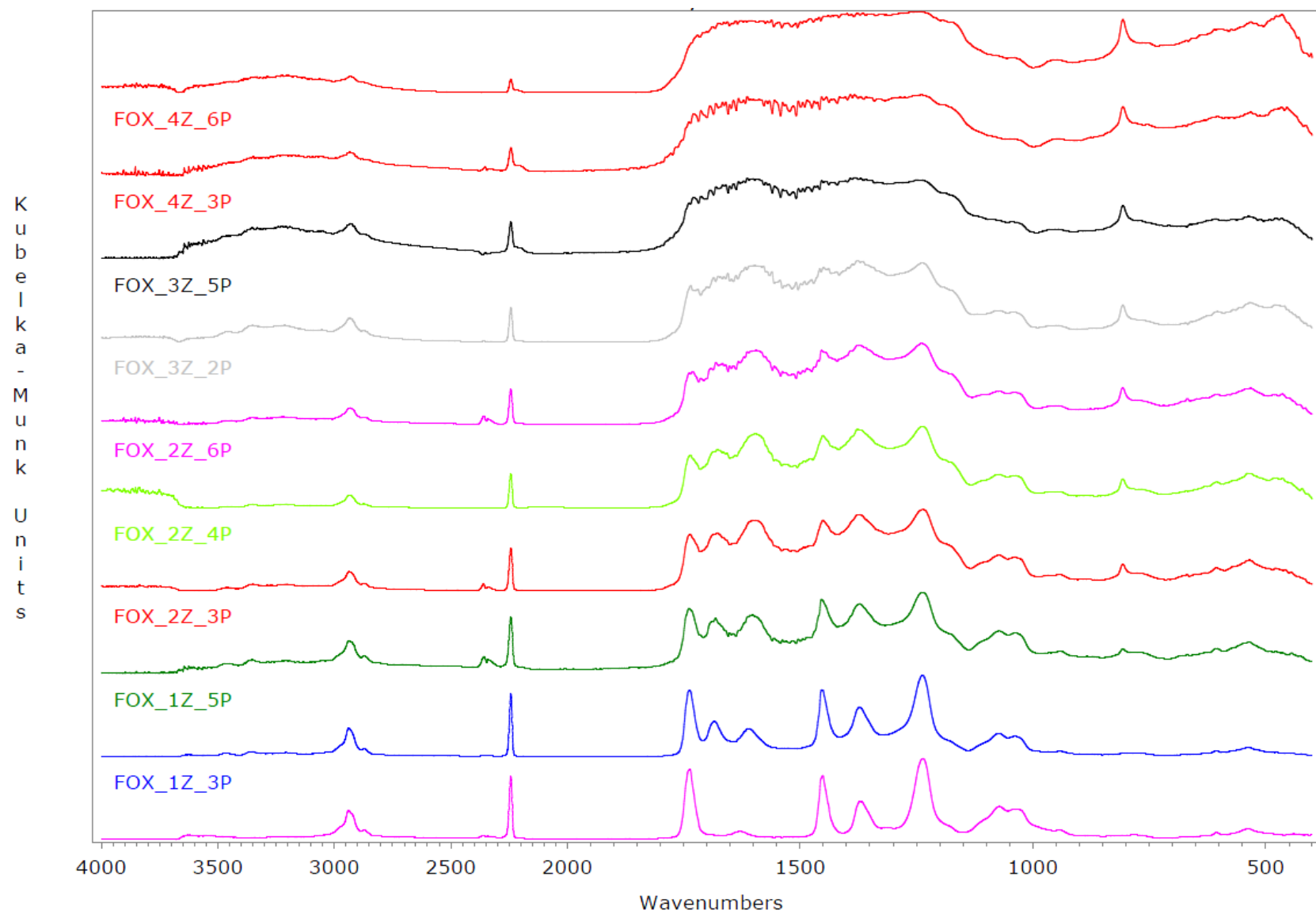


Figura 6.13 - Interferograma com a sobreposição de espectros de amostras conseguidas ao longo da etapa de oxidação

Tabela 6.3 - Tabela Resumo das observações realizadas ao interferograma da Figura 6.13

Grupos Funcionais	Grupos alifáticos (-CH;CH ₂)	C≡N	C=O	Aromáticos *C=N	Deformação -CH ₂	Grupos alifáticos (-CH;CH ₂ ;CH ₃)	Grupos alifáticos (-CH;CH ₂ ;CH ₃) *Vibrações de torção	Grupos alifáticos (-CH;CH ₂ CH ₃) *Vibrações de balanço	C=C-H
Artigo	1;3;4	1;2;3,4;6	1;3;6	2;*5;6	1;3;4;6	1;3	*1; 3	*1	3;4
Comprimento de onda das Bandas (cm ⁻¹)/ Intensidade Amostra	2939	2242	1738	1613	1450	1375	1225	1050	800
PFCOX1	■	■	■		■	▲	■	■	
FOX_1Z_3P	■	■	■	●	■	▲	▲	▲	
FOX_1Z_5P	▲	▲	■	▲	■	▲	▲	▲	●
FOX_2Z_3P	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	●
FOX_2Z_4P	▲	▲	▲	■	▲	▲	▲	▲	●
FOX_2Z_6P	▲	▲	▲	■	▲	▲	▲	●	●
FOX_3Z_2P	●	●	▲	■	▲	■	■	●	▲
FOX_3Z_5P	●	●	▲	■	●	■	■		■
FOX_4Z_3P	●	●	▲	■	●	■	■		■
FOX_4Z_6P	●	●	▲	■		■	■		■

Tabela 6.4 - Legenda da Tabela 6.3

LEGENDA		
INTENSIDADE DA BANDA		
FRACA	MODERADA	FORTE
●	▲	■

Pela observação da Figura 6.13 foram identificadas cerca de 9 bandas. A banda mais importante para a avaliação do grau da reacção será a banda característica dos grupos nitrilo. Este grupo funcional é, de todos, o mais importante para as reacções ocorrentes na etapa de estabilização. Ele permite que haja a ciclização da cadeia a partir da sua polimerização com os grupos adjacentes.

Tal como foi mencionado na secção 4.1.2, os factores que provocam a iniciação da polimerização irão atacar um destes grupos nitrilo, que posteriormente irá reagir com o grupo nitrilo seguinte, e assim sucessivamente.

A ciclização da cadeia trás consigo a alteração dos grupos presentes. Os grupos alifáticos encontram-se na cadeia polimérica desde o precursor, e as reacções que ocorrem na molécula, levam à conjugação desses grupos alifáticos de diferentes formas – CH, CH₂ e CH₃. Desde grupos vinilo, no meio de uma das cadeias, a grupos metilo no final delas. Estas alterações na estrutura da molécula provocam diferentes formas de vibração destes grupos, como as vibrações anti-simétricas (~2930 cm⁻¹) que foram diminuindo de intensidade ao longo da estabilização e as deformações vibracionais de grupos – CH₂ (~1450 cm⁻¹). A primeira banda mencionada, por desaparecer ao longo do tempo, pode ser directamente associada à ciclização e aromatização do polímero, em que grupos vinilo de facto são mais reduzidos numa estrutura polimérica aromatizada.

No entanto, uma observação mais directa da aromatização da estrutura do polímero é através da formação de ligações duplas – C=C-H. Observando o interferograma repara-se que de facto existe um aumento gradual destas ligações duplas (~800 cm⁻¹), atingindo uma intensidade máxima na fibra obtida à saída da última zona, altura pela qual já temos um polímero em forma de escada e aromatizada.

Para além dos grupos alifáticos anteriormente mencionados, encontra-se presente a banda característica de grupos ésteres –C=O (~1730 cm⁻¹). Esta banda corresponde ao éster do acetato de vinilo, o copolímero usado na produção da fibra têxtil precursora.

A presença de estruturas aromáticas (~1600 cm⁻¹) é, segundo o artigo 6 da Tabela 9.16 do Anexo J, associada à possível formação de estruturas totalmente conjugadas dado à desidrogenação. Na secção 4.1.1. Foi mencionado que as reacções de desidrogenação só são possíveis na presença de oxigénio. Assim, seria de esperar ainda outros grupos funcionais que contenham oxigénio.

Segundo o artigo 4 da mesma tabela, a sobreposição de bandas presentes entre 1700-1000 cm⁻¹ correspondem a estruturas C=C, C=N, C=O, C-O, -OH e NH associadas a um sistema de anéis heteroatómicos, pelo que deste modo se confirma a incorporação do oxigénio na estrutura da fibra. A formação de grupos C=O conjugados e não conjugados ocorrem, respectivamente, por volta dos 1660 cm⁻¹ e os 1720 cm⁻¹.

A presença de grupos funcionais com oxigénio permite o aumento da higroscopicidade da fibra, que vai aumentando com o aumento desses mesmos grupos. Este comportamento ajuda a explicar as reacções endotérmicas representadas nos termogramas obtidos por DSC.

Salienta-se ainda que a banda característica dos grupos nitrilo não desaparece totalmente, indicando a presença de grupos residuais. Estes grupos residuais apontam para uma ciclização incompleta, o que também foi observado na análise de DSC (ver Figura 6.12), em que observa que existe ainda um calor residual para o primeiro pico.

No trabalho desenvolvido com a técnica de DSC, observou-se alguns comportamentos inesperados. Na tentativa de perceber se essas variações poderão apresentar variações nos espectros obtidos por FTIR, foram realizadas análises adicionais de amostras consecutivas que apresentaram essas “anomalias”. Realizou-se então a comparação das amostras referentes à última zona:

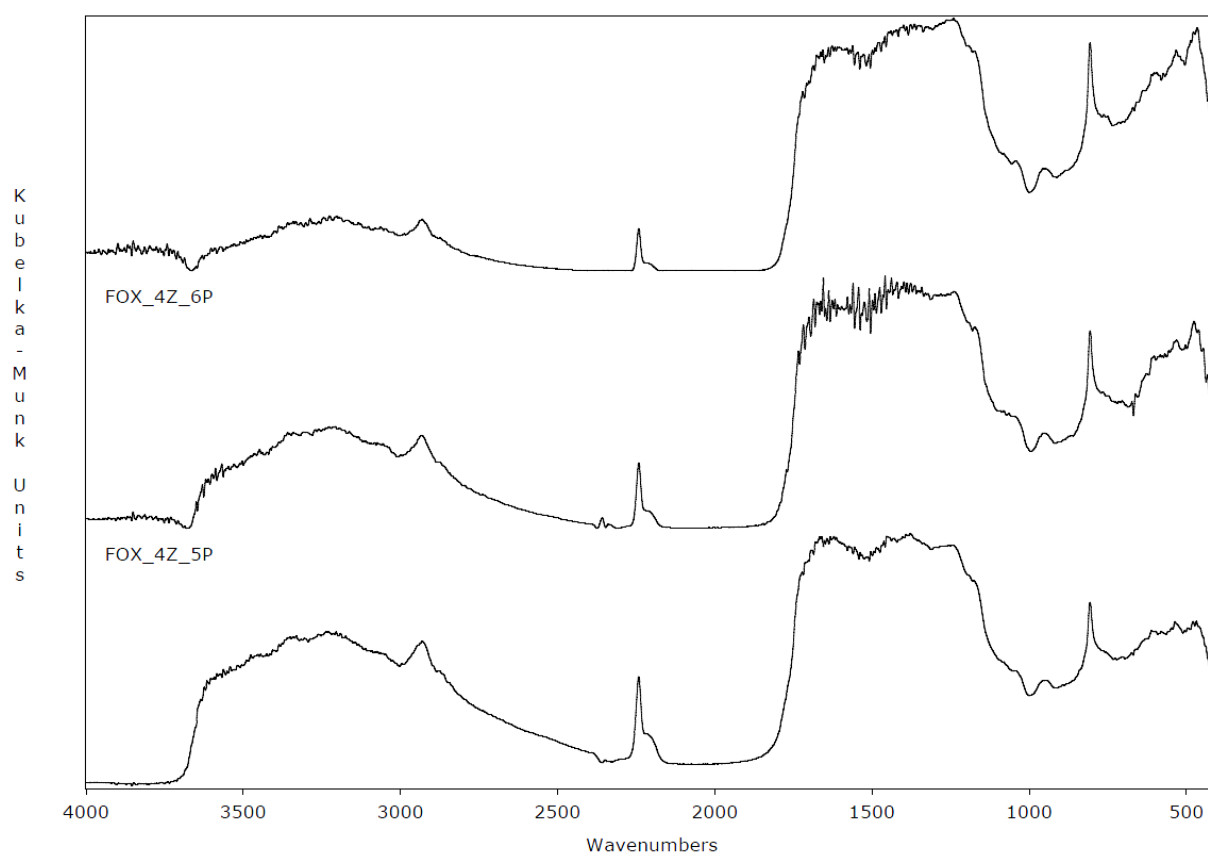


Figura 6.14 - Análise comparativas das três últimas amostras referentes à zona IV pela técnica de FTIR

A observação da Figura 6.14 não mostra variações (ver Figura 9.7 do Anexo J) que expliquem o comportamento das curvas obtidas na determinação do AI, pelo que se conclui que a variação observada deverá reflectir a incerteza do método usado, não quantificado.

6.2.2.3 Densidade

A densidade será avaliada no sentido para transmitir uma avaliação indirecta do avanço da reacção.

Neste método foram analisadas as mesmas amostradas (ver Tabela 9.17 do Anexo K) apresentadas na análise quantitativa através do Índice de Aromaticidade determinado a partir do DSC.

O aumento da extensão das reacções na etapa de estabilização produzem cadeias poliméricas mais organizadas e mais empacotas, pelo que um aumento do avanço da estabilização implica um aumento da densidade da fibra.

A observação da Figura 6.15 permite observar que a densidade tem, como seria de esperar, um andamento crescente, com uma densidade à saída da etapa de estabilização no valor de $1,387\text{gcm}^{-3}$, valor dentro da gama de referência, e acima de $1,37\text{gcm}^{-3}$, que permite obter fibra oxidada ignífuga.

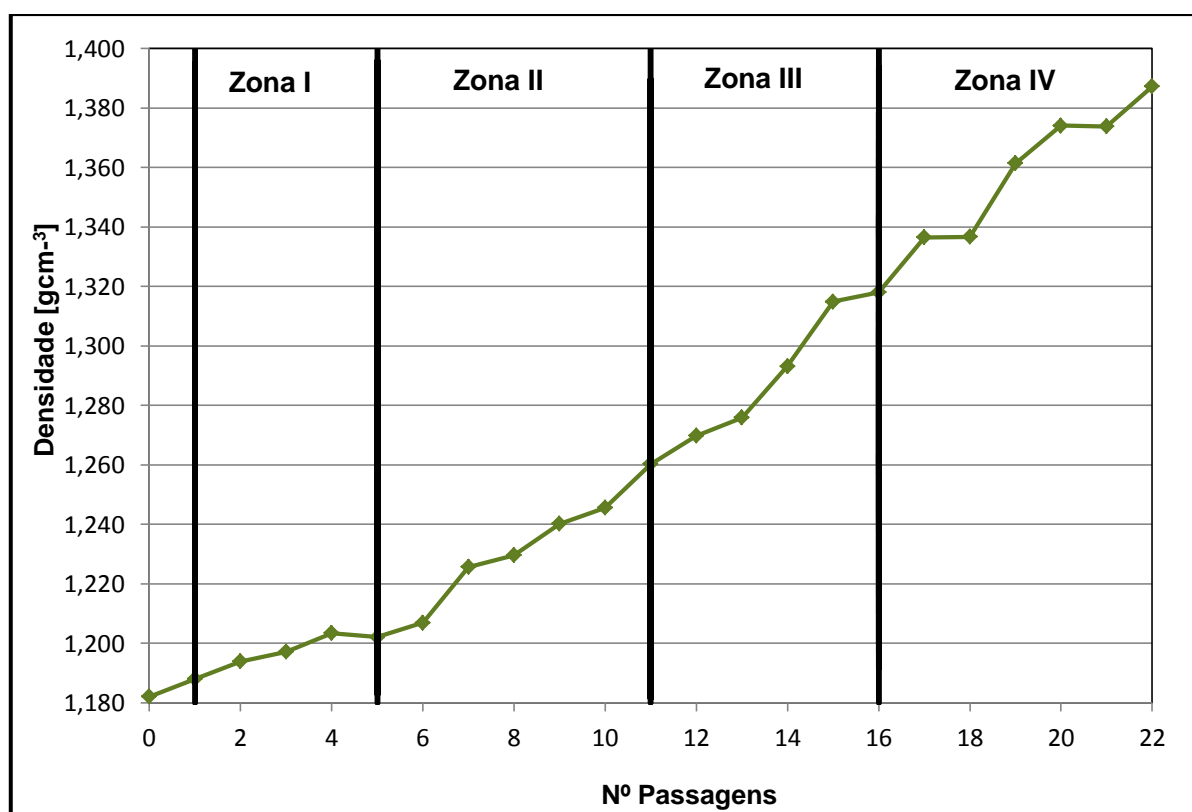


Figura 6.15 - Evolução da Densidade ao longo da etapa de estabilização oxidativa

A fibra durante o processo de estabilização passa por várias zonas a diferentes temperaturas. O tempo de permanência em cada zona (ver Tabela 9.18 do Anexo K) é função da velocidade dos rolos exteriores motorizados e do comprimento dos fornos.

Para perceber qual a zona em que ocorria um maior “crescimento” da densidade, ou seja onde existe maior incremento nas diferentes passagens, foram representadas as densidades obtidas em função do tempo de residência.

A Figura 6.16 apresenta a densidade em função do tempo de residência. Efectuou-se uma regressão linear nas diferentes zonas para observar o declive das rectas ajustadas. Como seria de esperar um ajuste linear não se adequa ao andamento das curvas, todavia, para perceber a zona com maior incremento no valor da densidade, i.e., maior declive da recta, o ajuste escolhido é suficiente.

O menor declive foi apresentado para a primeira zona, o que já era esperado, visto ser a que opera a temperatura mais baixa e com menores tempos de residência. A zona III foi a que apresentou um maior incremento no valor da densidade, com um declive de $0,0034 \text{ gcm}^{-3}\text{min}^{-1}$.

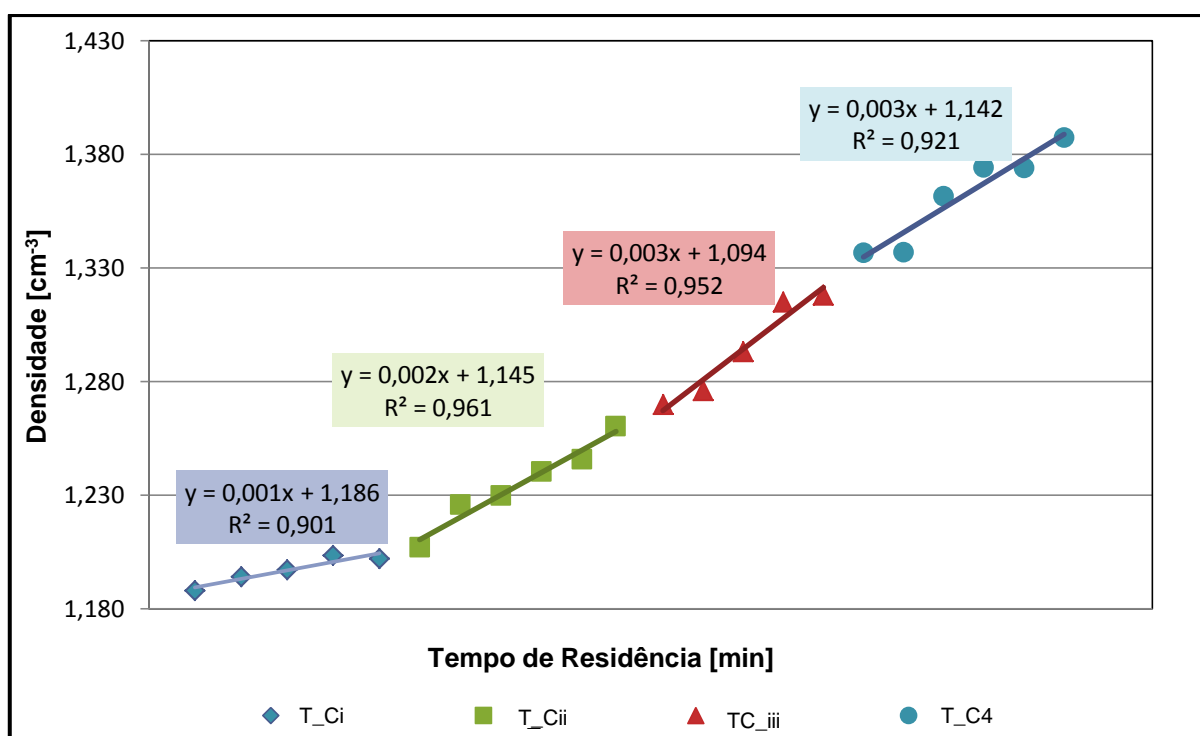


Figura 6.16 - Representação da Densidade nas diferentes zonas em função do tempo de residência na etapa de estabilização

Na Figura 6.17 representou-se a densidade à saída de cada zona com a temperatura de operação dessa mesma. Com a observação da representação gráfica consegue-se perceber que a densidade aumenta com a temperatura, o mesmo resultado obtido na análise da Figura 6.16, como já era de prever. De maneira que o intuito era, apenas, perceber se estes parâmetros teriam um andamento linear.

Apesar dos coeficiente de correlação apresentados não serem, em termos experimentais, os mais indicados, observa-se que para o controlo de processo poderão ser suficientes para permitir a alteração de algum parâmetro que permita obter, por exemplo, declives superiores, indicando uma maior variação da densidade em função do tempo de residência.

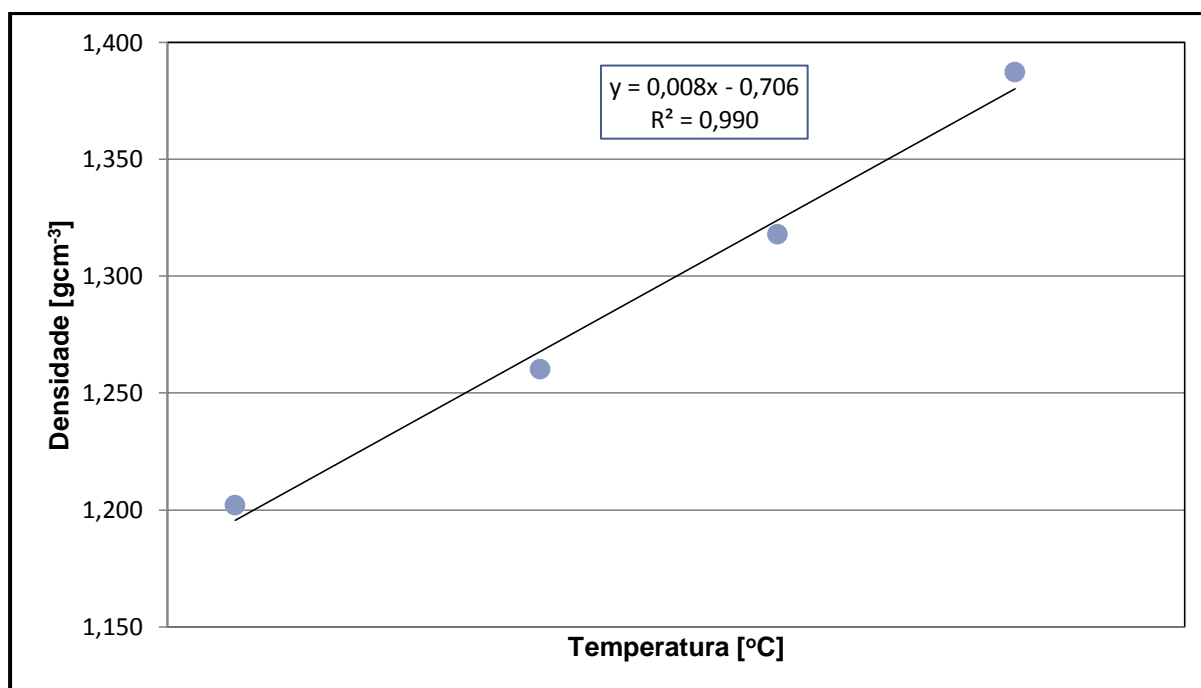


Figura 6.17 - Variação da Densidade com Temperatura de operação

A previsão da densidade pela temperatura de operação da zona não é possível de concretizar pois, apesar do coeficiente de correlação apresentar um valor de 0,99, não é o suficiente para garantir que a densidade seja determinada com alguma precisão.

Isto deve-se ao facto da densidade da fibra depender também de outros parâmetros, como por exemplo, o tempo de residência.

No entanto, observa-se que o r^2 desta relação é superior aos da Figura 6.16, pelo que da mesma forma se explica a possibilidade de haver um controlo de processo pela observação de figura anterior, pois com esta, verifica-se que o aumento da densidade em relação à variação da temperatura será mais significativa (maior declive), caso haja um maior incremento na temperatura.

Previsão de Densidades na etapa de estabilização oxidativa

Numa tentativa de um estudo mais amplo, procurou-se encontrar uma expressão que pudesse prever o valor da densidade ao longo da etapa de estabilização, visto não ser possível a correlação através de uma regressão linear (ver Figura 6.16).

Durante a fase de pesquisa bibliográfica foi possível encontrar uma expressão matemática (ver Equação 4.1) que prevê o valor de densidade nas diferentes zonas. Esta expressão foi apresentada numa patente da Mitsubishi [20], na qual é descrito um processo de estabilização em contínuo com vários fornos de múltiplas zonas.

Apesar da expressão ter sido apresentada para aquele determinado processo, como esta apenas considera parâmetros simples de determinar, foi aplicada no presente trabalho. Apresentando novamente a expressão:

$$(\rho_0 - 0,1) + (\rho_k - \rho_0) \frac{\sum_{n=1}^k t_n}{\sum_{n=1}^k t_n} \leq \rho_n \leq (\rho_0 + 0,1) + (\rho_k - \rho_0) \frac{\sum_{n=1}^k t_n}{\sum_{n=1}^k t_n}$$

Onde:

ρ_n - Densidade (gcm^{-3}) da fibra após a $n^{\text{ésima}}$ etapa de tratamento;

ρ_0 - Densidade (gcm^{-3}) da fibra acrílica precursora;

ρ_k - Densidade (gcm^{-3}) da fibra após acabar a etapa de oxidação, e com um valor na gama dos 1,34-1,40 gcm^{-3} ;

t_n - período da $n^{\text{ésima}}$ etapa de oxidação;

k - o número de etapas de oxidação.

Assim, com os valores das Tabelas 9.17 e 9.18 do Anexo K foi possível determinar os seguintes valores:

Tabela 6.5 - Previsão de Densidades ao longo da etapa de oxidação de acordo com [20]

Tempo de Residência (min)	Densidade medida (gcm^{-3})	Estimativa de densidade	
		Limite Inferior	Limite Superior
0	1,182		
t1	1,188	1,083	1,283
t2	1,194	1,085	1,285
t3	1,197	1,087	1,287
t4	1,203	1,091	1,291
t5	1,202	1,095	1,295
t6	1,207	1,100	1,300
t7	1,226	1,106	1,306
t8	1,230	1,113	1,313
t9	1,240	1,120	1,320
t10	1,246	1,129	1,329
t11	1,260	1,138	1,338
t12	1,270	1,147	1,347
t13	1,276	1,158	1,358
t14	1,293	1,169	1,369
t15	1,315	1,181	1,381
t16	1,318	1,194	1,394
t17	1,337	1,208	1,408
t18	1,337	1,222	1,422
T19	1,361	1,237	1,437
t20	1,374	1,253	1,453
t21	1,374	1,270	1,470
t22	1,387	1,287	1,487

Observa-se que de facto é possível prever o valor da densidade, mas apenas sob a forma de um intervalo. O intervalo calculado apresenta uma amplitude de $0,2 \text{ gcm}^{-3}$, que é muito grande em termos de controlo de qualidade e de processo.

Como uma forma de redução do intervalo de previsão, realizar-se-á a determinação dos pontos médios do intervalo, para observar se é possível obter uma melhor aproximação (ver Figura 6.18).

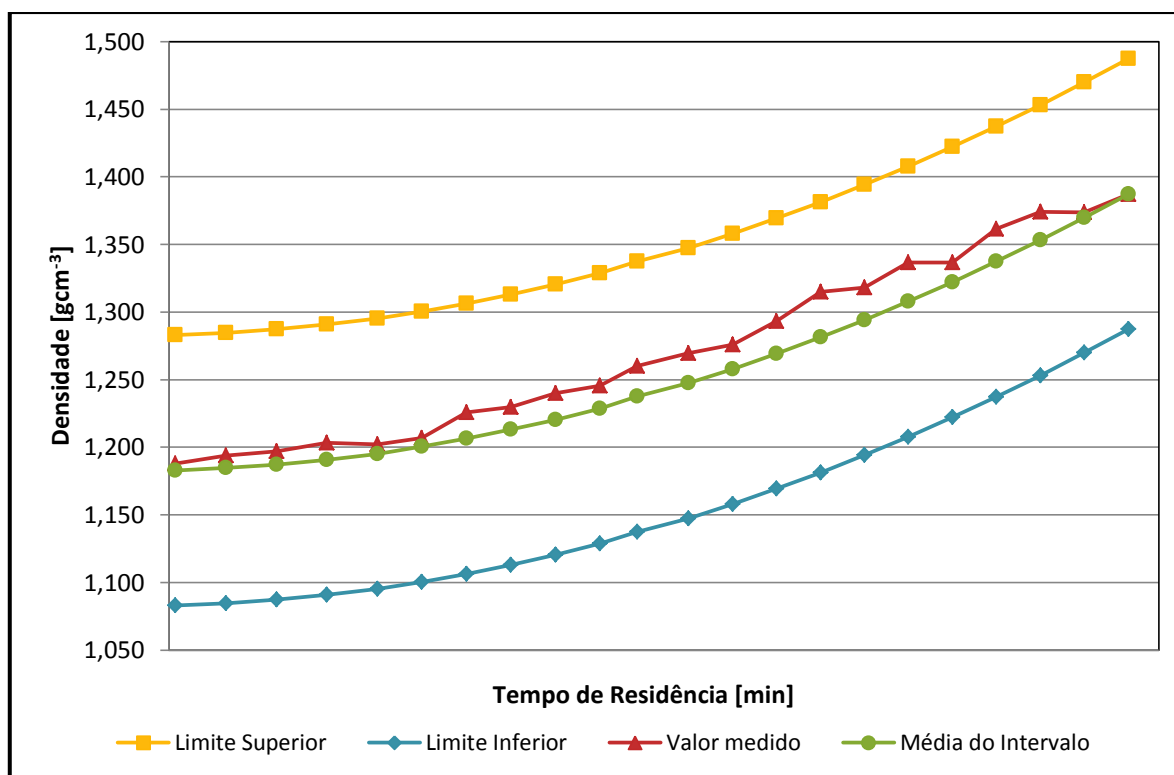


Figura 6.18 - Representação gráfica dos valores reais medidos, dos valores do intervalo calculados e dos seus valores médios

Pela observação da Figura 6.18 verifica-se que é exequível a estimativa de valores de densidade ao longo dos fornos de oxidação, tornando possível o controlo de processo que poderá ser uma forma rápida de perceber o andamento do processo, e proceder às alterações necessárias, visto que pela consulta dos valores apresentados na Tabela 9.19 do Anexo K verifica-se que o desvio máximo ao valor real medido é de uns meros 2,5%.

6.2.3 Proposta de um Mecanismo Reaccional

A proposta de um mecanismo reaccional com base na literatura e nos resultados anteriormente apresentados será descrita de seguida.

Dado a evolução dos grupos nitrilo ao longo da etapa de estabilização confirma-se a polimerização destes mesmos, pelo que admitindo uma iniciação causada por um dos factores descritos na secção 4.1.2, considera-se que o início da polimerização (ver Figura 6.19), para formação de um polímero termicamente estável, ocorre com a ciclização nucleofílica dos grupos

nitrilo adjacentes, produzindo uma poliimina. Esta estrutura sofre então uma tautomerização para produção de uma polienamina mais estável.

Avaliando o interferograma produzido, sabe-se que existe um aumento gradual dos grupos C=C-H associados a estruturas aromáticas (ver Figura 6.20), pelo que se considera uma isomerização da polienamina com formação de um grupo amina e um grupo nitrilo terminais, dado a ciclização ter sido interrompida pela tautomerização. Uma vez que se considera a libertação de componentes gasosos de baixo peso molecular, justificado pela queima destes mesmos compostos durante a etapa de oxidação, apresenta-se ainda a formação desses mesmos grupos por um mecanismo radicalar. Este apenas é possível pela formação de um radical estável, aquando da remoção do hidrogénio na posição α , pela eliminação do ácido cianídrico, com formação de uma insaturação na cadeia do polímero.

Admite-se também uma via sem libertação de componentes gasosos apenas com reacções de desidrogenação e oxidação (ver Figura 6.19) que forma um polímero com cadeias não totalmente ciclizadas, indo de encontro com os resultados obtidos tanto por DSC, tanto por FTIR, de estruturas com grupos nitrilo residuais.

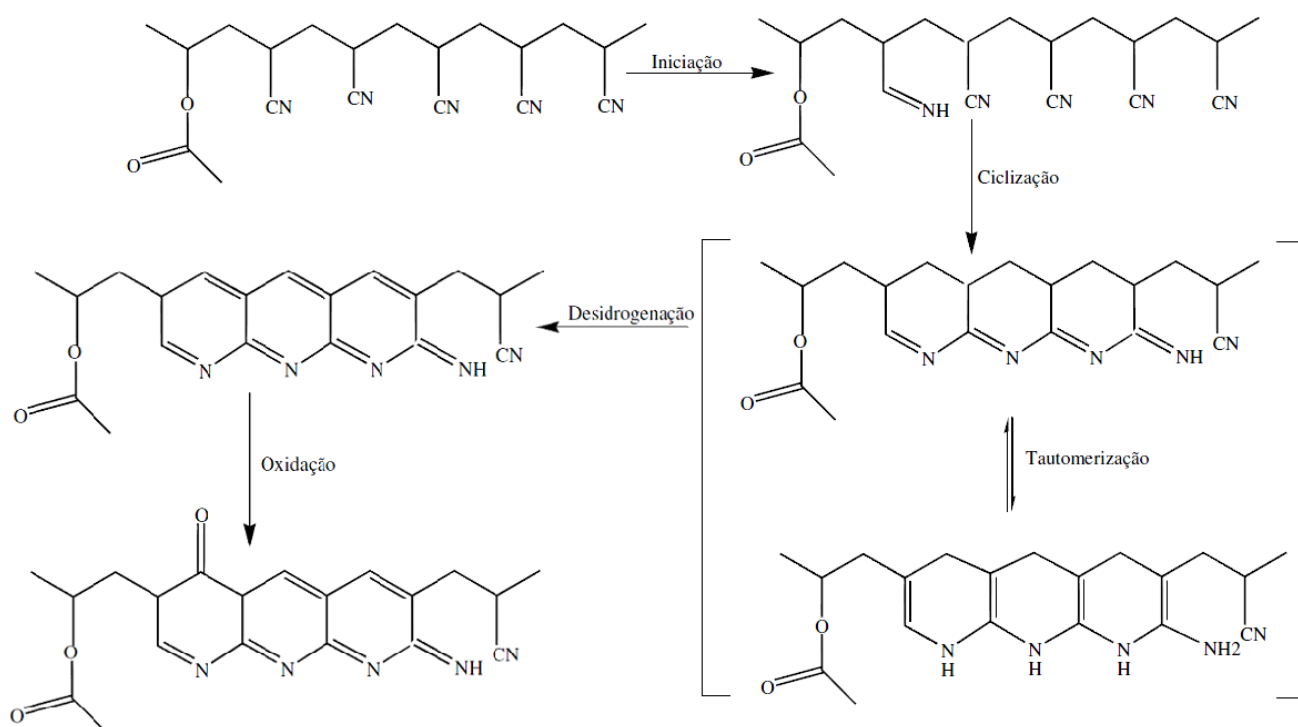


Figura 6.19 - Mecanismo reaccional para produção de fibra oxidada: tautomerização seguida de desidrogenação

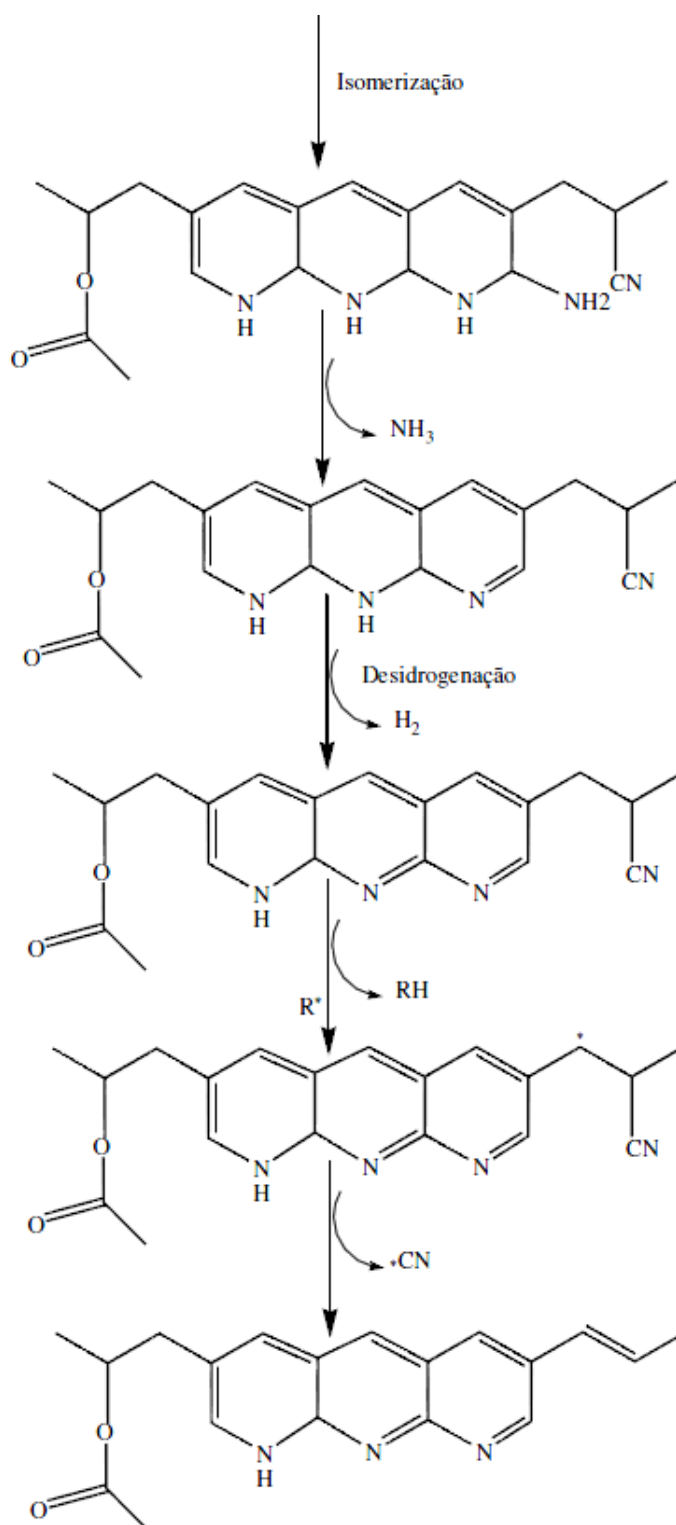


Figura 6.20 - Mecanismo reaccional para produção de fibra oxidada: isomerização após tautomerização para libertação de compostos de baixo peso molecular

6.3 Avaliação de um parâmetro de qualidade - LOI

Um dos parâmetros de controlo de qualidade apresentado neste trabalho foi a Densidade, todavia, nesta secção apenas se realizará o estudo do Índice de Oxigénio Limitante (LOI). Este parâmetro é um factor de avaliação da flamabilidade da fibra, parâmetro importante para garantir a qualidade da fibra quando aplicada como material de isolamento térmico ou como material retardador de chama.

Nesta etapa de desenvolvimento do trabalho foram consideradas as duas fontes de amostras consideradas no início. Amostras provenientes da etapa de estabilização oxidativa, que variam no tempo de residência, e amostras conseguidas no final deste mesmo processo com condições operatórias distintas.

6.3.1 Avaliação do L.O.I para a Etapa de Estabilização oxidativa

As primeiras amostras são as mesmas que foram analisadas na secção 6.2 - avaliação da extensão da estabilização, e será aqui realizado uma representação do LOI em função do número de passagens nos fornos de oxidação (ver Tabela 9.20 do Anexo L) para se perceber o seu comportamento.

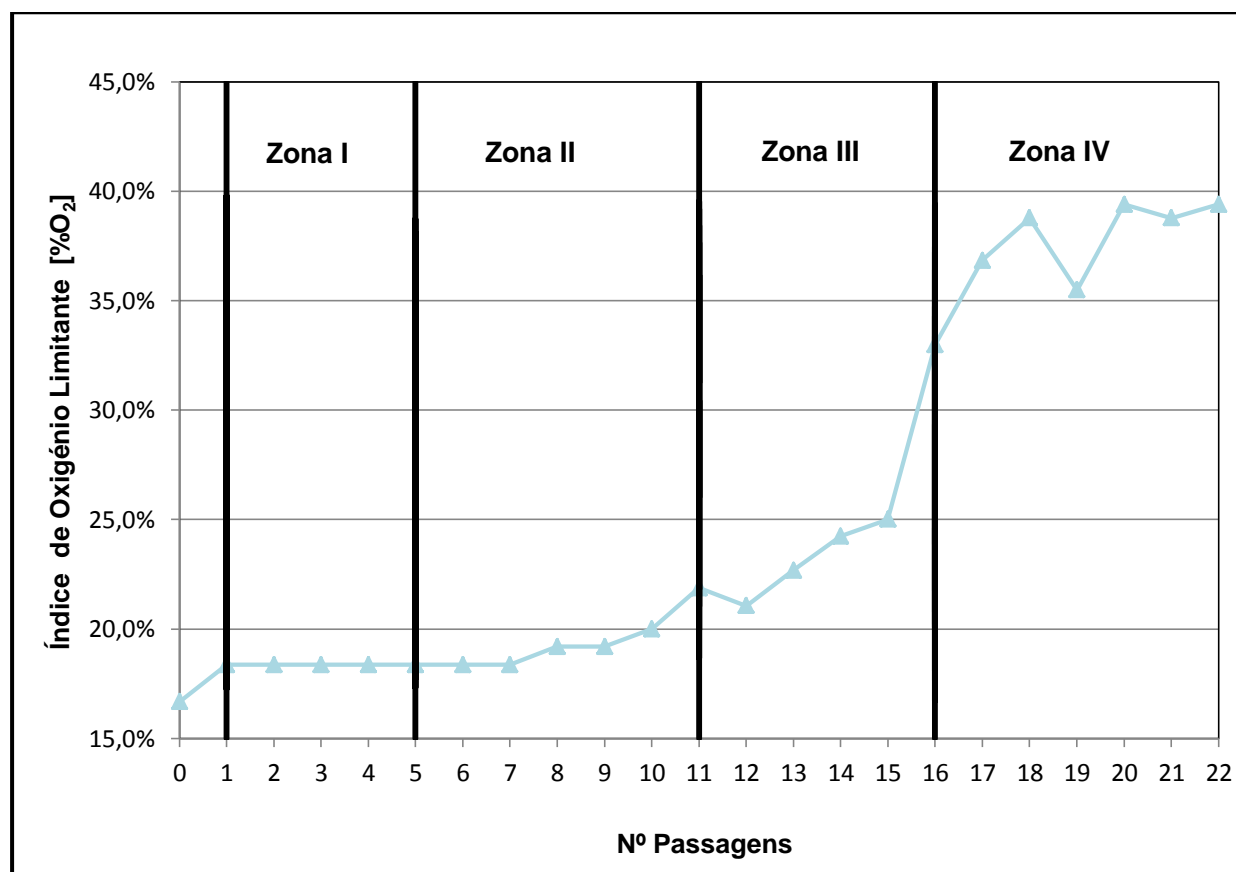


Figura 6.21 - Evolução do Índice de Oxigénio Limitante ao longo da etapa de estabilização oxidativa

A análise do gráfico apresentado na Figura 6.21 mostra um andamento crescente, com um máximo de 39,4%O₂, resultado que vai de encontro com os obtidos com a densidade e o Índice de Aromaticidade. Deste modo podemos afirmar que o aumento do LOI deve-se ao progresso do grau de ciclização do polímero.

Surge na zona IV um valor inesperado (ver Tabela 9.20 do Anexo L), uma irregularidade que aparentemente não tem outra explicação para além da estrutura do polímero formado nessa passagem, ou um problema de amostragem como referido anteriormente.

6.3.1.1 Análise Comparativa entre o LOI e o AI

Para perceber se a anomalia anteriormente referida apenas é identificada no LOI, representa-se o Índice de Aromaticidade e de Oxigénio Limitante na mesma figura para, mais facilmente, perceber se existe alguma relação. Foi estudado apenas o Método II para ambas as linhas de base, pois foi o método que se considerou mais adequado, uma vez que considera a temperatura de *on-set*, um parâmetro de caracterização das curvas obtidas na análise de DSC.

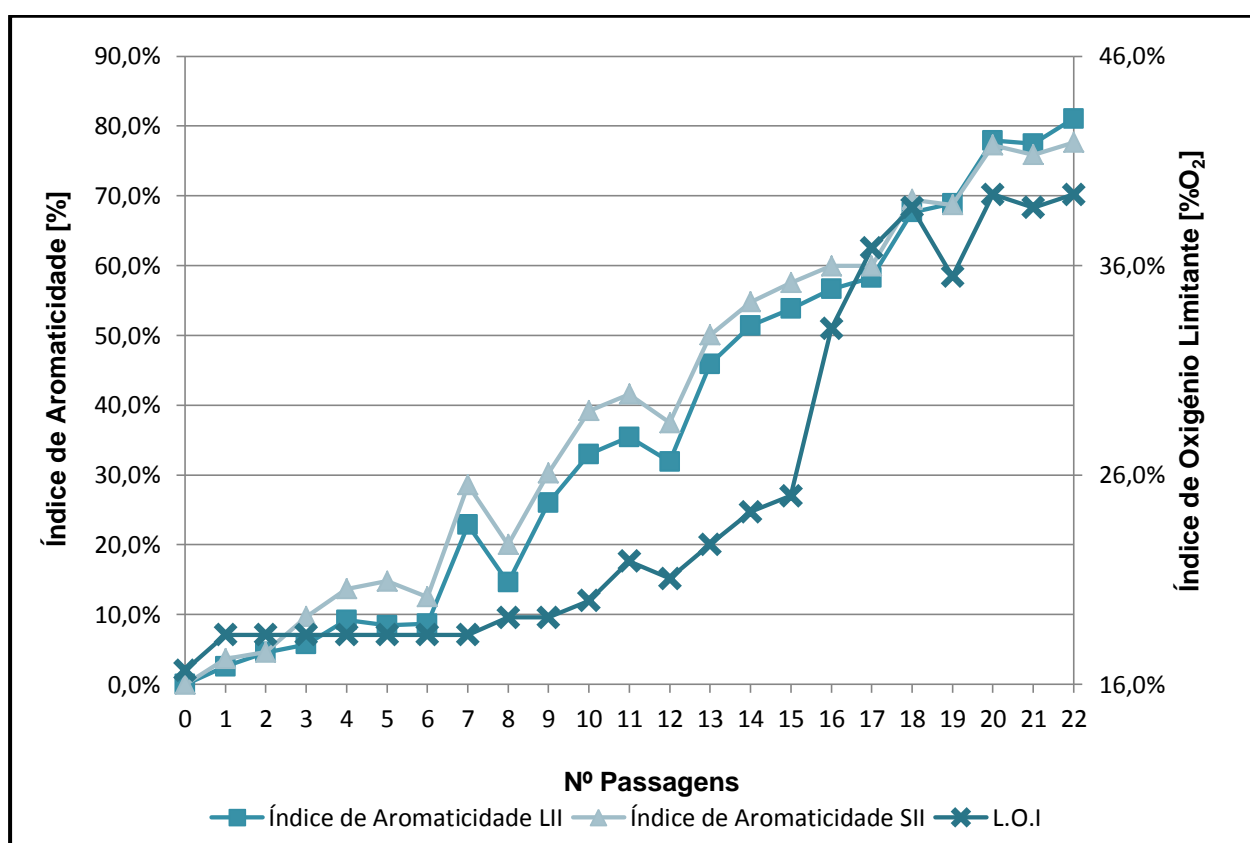


Figura 6.22 - Evolução do Índice de Aromaticidade e de Oxigénio Limitante em função do número de passagens na etapa de oxidação

Pela observação da Figura 6.22 constata-se que as variações no andamento da curva do LOI são coincidentes com as de AI na zona IV. Dadas estas variações encontrarem-se nas duas técnicas, parte-se do princípio que o factor de influência é o mesmo, logo os que já foram apresentados no estudo do DSC para estas amostras.

6.3.2 Avaliação do L.O.I para a Fibra Oxidada Final

Segue-se agora a análise da segunda categoria de amostras (ver Tabela 5.1). Amostras conseguidas após o fim do processo de estabilização, que diferem da origem do precursor, da temperatura de operação e da velocidade do rolo exterior de estiramento da fibra. Para estas amostras foram determinados os respectivos valores de Índice de Oxigênio Limitante (ver Tabela 9.21 do Anexo L).

6.3.2.1 Variação da Temperatura da Zona IV

Para a avaliação do Índice de Oxigênio Limitante, para a fibra oxidada final, que sofreu uma variação da temperatura de operação da última zona dos fornos de oxidação, foram representados graficamente os valores determinados, que se encontram presentes na seguinte figura:

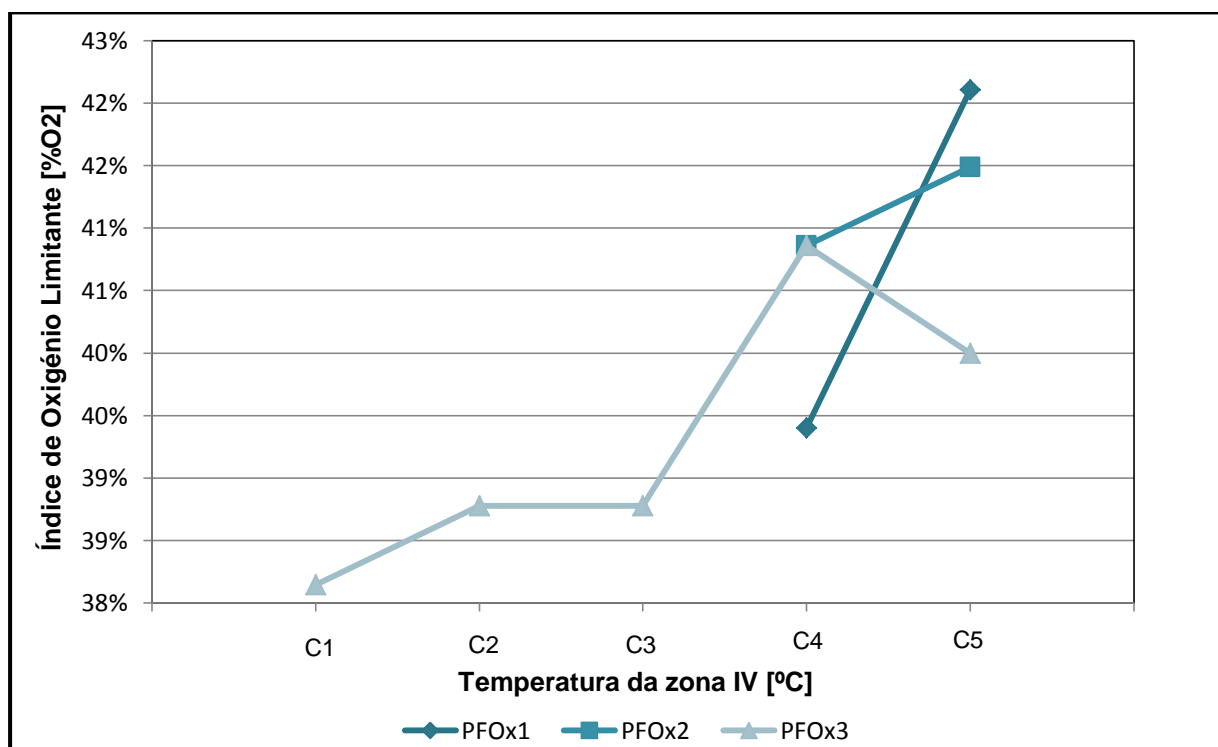


Figura 6.23 - Análise comparativa de valores de LOI em função da temperatura de operação da última zona

A análise do Figura 6.23 mostra que tanto para o precursor PFOx1 e PFOx2 o valor de LOI aumentou com a temperatura, enquanto para o PFOx3, para as mesmas temperaturas analisadas para os dois precursores anteriores, o comportamento é precisamente o oposto, provavelmente porque o período de estabilização das condições operatórias, alteradas, não ter sido o suficiente.

Focando o PFOx3, observa-se que este tem um andamento não constante, contudo, se considerarmos só até à temperatura de C4 °C, verifica-se que o LOI aumenta, e que possui um patamar entre os C2 °C e os C3 °C.

Para a temperatura de C4 °C observam-se ainda valores coincidentes para o PFOx2 e o PFOx3.

Podemos então inferir que a temperatura óptima para os precursores PFOx1, PFOx2 e PFOx3, é de C4 °C para o PFOx3 (40,9%O₂) e de C5 °C tanto para o PFOx1 (42,1%O₂), como para o PFOx2 (41,5%O₂).

Mais uma vez, para verificar se as variações presentes no LOI são exclusivas deste parâmetro realizou-se a análise comparativa do LOI e do AI (ver Figura 6.24). Esta análise apenas compreendeu o Método II, mas para ambas as linhas de base de integração.

Esta análise comparativa foi realizada para os três precursores. Para o primeiro, o PFOx1, observa-se o mesmo andamento para o LOI que para o AI (ver Figura 9.7 do Anexo L), em que este comportamento se repete na segunda análise para o PFOx2 (ver Figura 9.8 do Anexo L).

A temperatura do melhor cenário, i.e., a temperatura à qual garantimos o maior valor para ambos os parâmetros, é de C5 °C para os dois os precursores mencionados.

O último estudo comparativo foi realizado para o precursor PFOx3 que se encontra representado na Figura 6.23, abaixo apresentada.

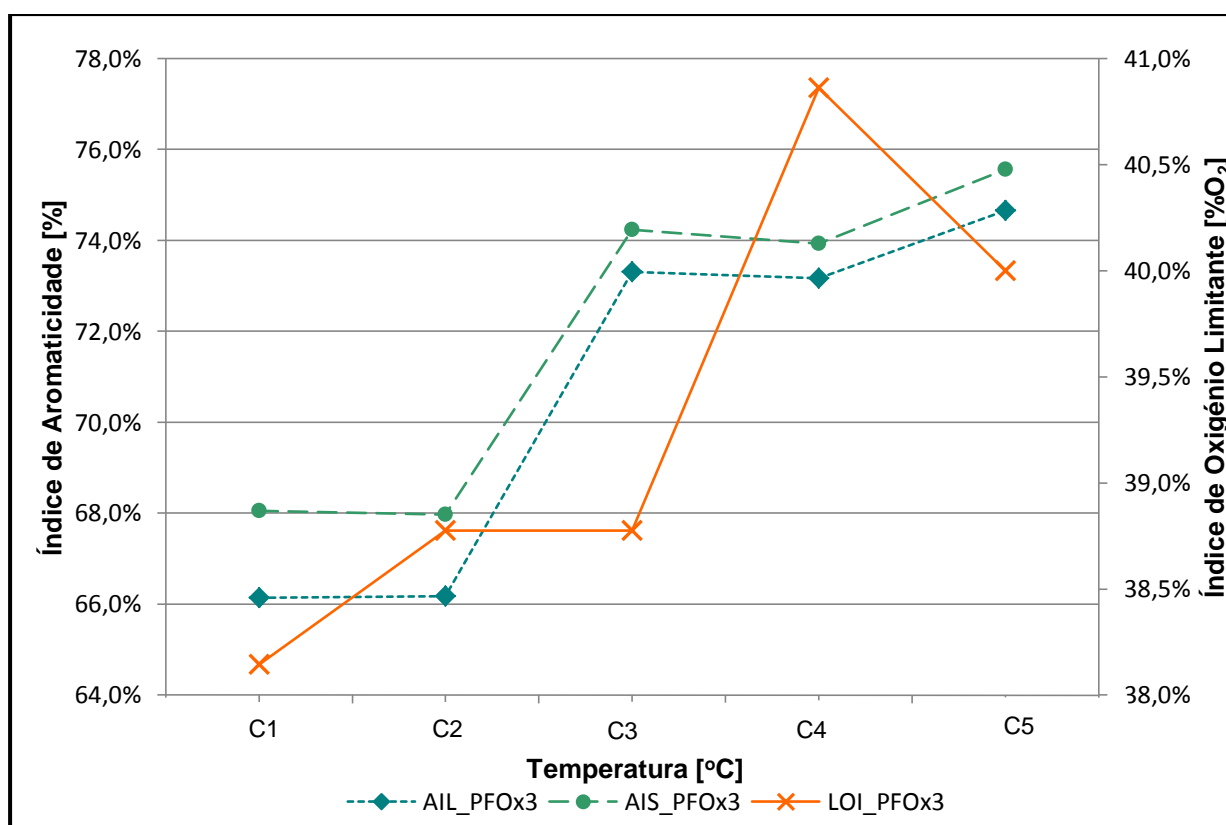


Figura 6.24 - Análise comparativa entre o Índice de Aromaticidade e de Oxigênio Limitante para as diferentes temperaturas de operação da zona IV para o precursor PFOx3

Pela análise da figura anteriormente apresentada, observa-se que o andamento das curvas dos dois parâmetros é independente. A única semelhança é o facto de se observar um aumento geral dos dois parâmetros.

Observa-se que, realmente, a temperatura óptima de operação para o PFOx3 é de C4 °C, pois apesar de o AI ter valores superiores para uma temperatura mais elevada, esta temperatura considera a melhor combinação possível dos dois parâmetros.

6.3.2.2 Variação da velocidade do rolo M1

O mesmo estudo que foi realizado para a variação da temperatura será agora feito para a variação da velocidade do rolo M1. Esta análise apenas foi realizada para o precursor PFOx3 a uma temperatura de C4 °C, a temperatura já escolhida como óptima.

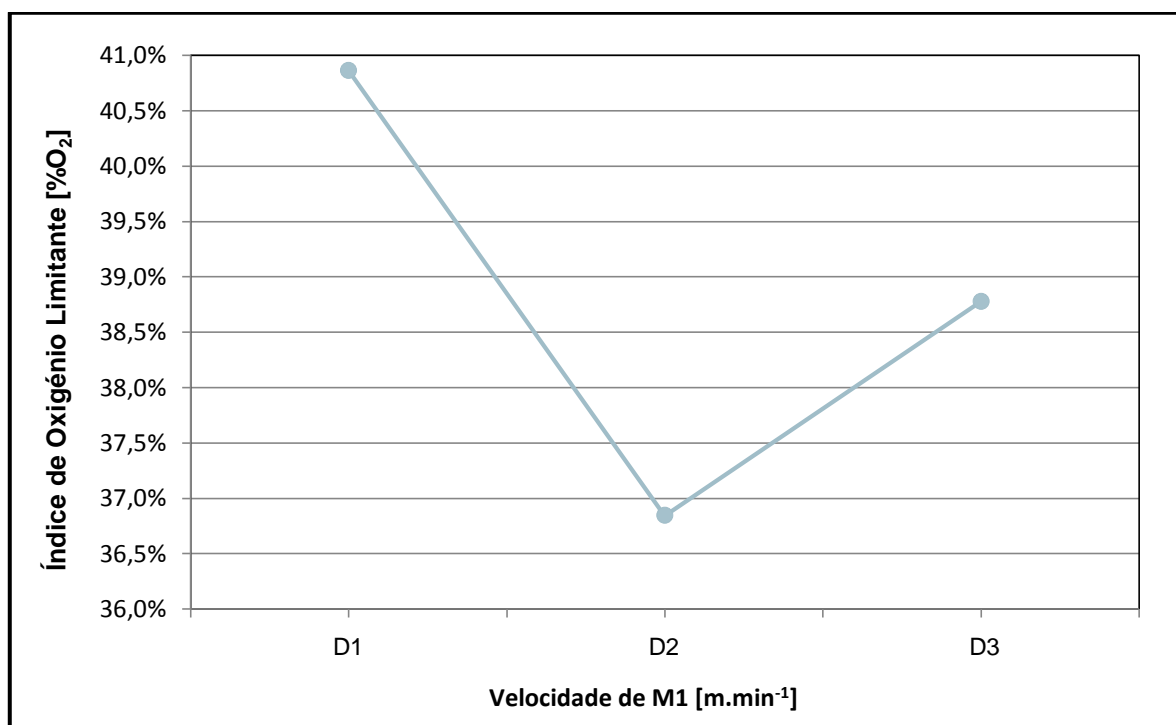


Figura 6.25 - Índice de Oxigênio Limitante em função da variação da velocidade do rolo M1 para uma temperatura de C4 °C

A análise do valor de LOI, pela observação da Figura 6.25, permite verificar que o seu valor máximo (40,9%O₂), a uma temperatura de C4°C, é para uma velocidade de M1 de D1 m.min⁻¹.

Mais uma vez se realiza o estudo comparativo com o Índice de Aromaticidade.

Verifica-se que a condição óptima de operação para o precursor PFOx3 (ver Figura 6.26) é dada à temperatura de C4 °C para uma velocidade de M1 de D3 m.min⁻¹, pois trata-se da melhor combinação do LOI (36,8%O₂) e do AI (~76,0%), que aqui apresentam um andamento oposto, i.e., quando um aumenta o outro diminui.

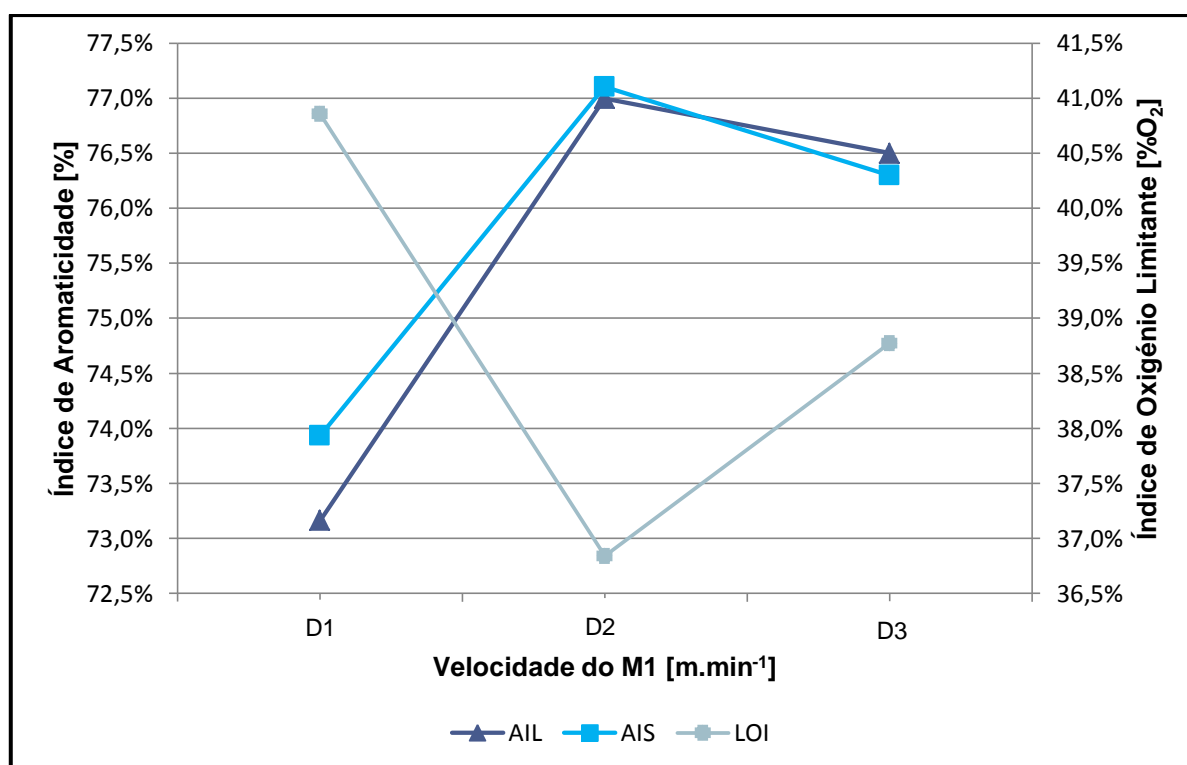


Figura 6.26 - Análise comparativa entre o Índice de Aromaticidade e de Oxigénio Limitante para a variação da velocidade de M1 a uma temperatura de C4 °C

Para verificarmos que de facto eles têm andamento opostos, representar-se-á o índice de Aromaticidade em função do índice de Oxigénio Limitante.

Para confirmar o andamento do AI oposto do LOI, este último vai ser representado graficamente em função da AI para se observar o comportamento dos dois parâmetros. Com esta análise não se procura uma relação matemática através de uma regressão linear para previsão de parâmetros. O ajuste que é feito às curvas serve apenas para apresentar um valor de declive, no caso, verificar se o declive seria positivo ou negativo.

Pela observação da Figura 6.27 verifica-se que o declive da recta ajustada é negativo, portanto, uma relação de opostos, i.e., relação inversamente proporcional entre o Índice de Oxigénio Limitante e o Índice de Aromaticidade.

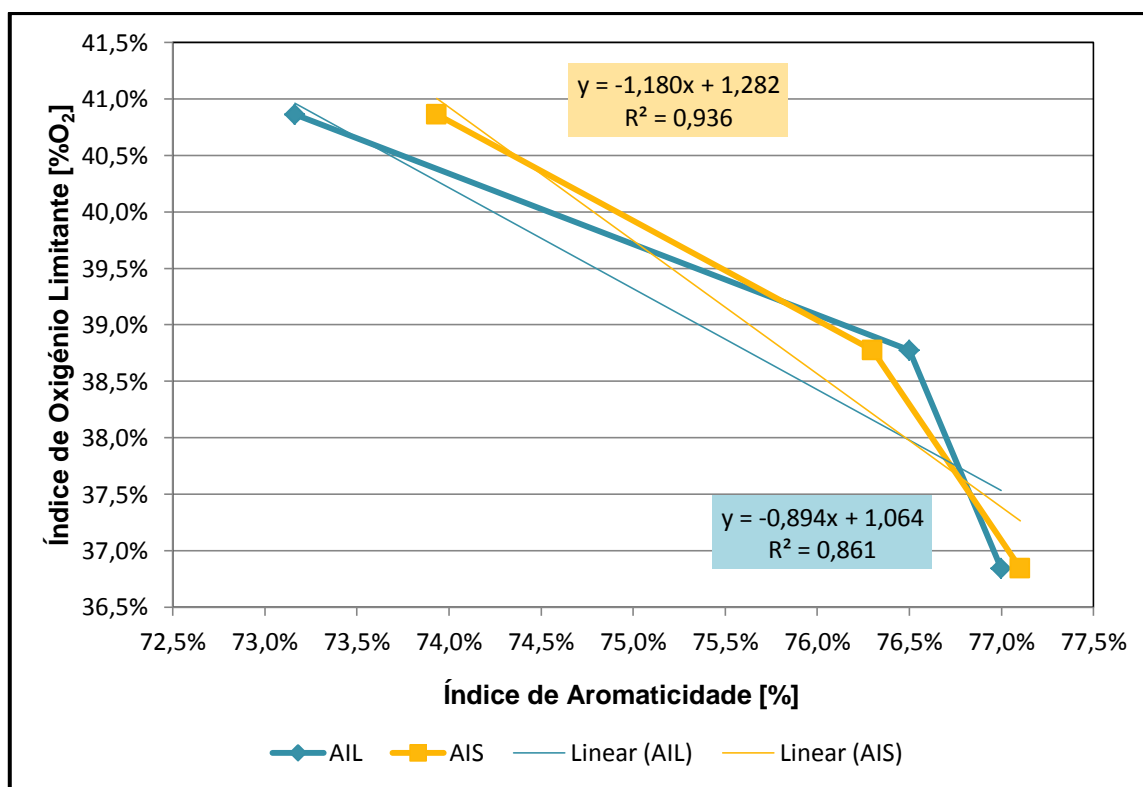


Figura 6.27 - Relação inversamente proporcional entre o Índice de Aromaticidade e o de Oxigênio Limitante

6.4 Correlação entre Parâmetros

Para terminar o estudo realizado, procura-se encontrar correlações entre os parâmetros de controlo, a Densidade e o índice de Aromaticidade, com o intuito de reduzir o tempo de caracterização das fibras.

Apesar do Índice de Aromaticidade, em termos de tempo de análise de uma única amostra, levar mais tempo, trata-se de uma técnica simples, com um tempo de preparação de amostra reduzido. Para além do que já foi dito, a análise em DSC permite uma maior liberdade do operador pois este apenas terá que preparar a amostra, iniciar a análise, dispensando vigias para inserção de uma nova corrida como acontece com a densidade. Assim, o parâmetro escolhido como abcissa será o Índice de Aromaticidade, enquanto a densidade será apresentada no eixo das ordenadas.

6.4.1 Etapa de Estabilização Oxidativa

Nesta secção procurar-se-á encontrar uma correlação entre os dois parâmetros já referidos, durante a etapa de oxidação.

Este estudo inicial será feito para cada zona da etapa de estabilização. Todavia a primeira representação gráfica será da Densidade e do Índice de Aromaticidade, na mesma figura, em função

do tempo de residência (ver Figura 6.28) para tentar perceber se haverá algum tipo de curva que preveja o andamento destes critérios.

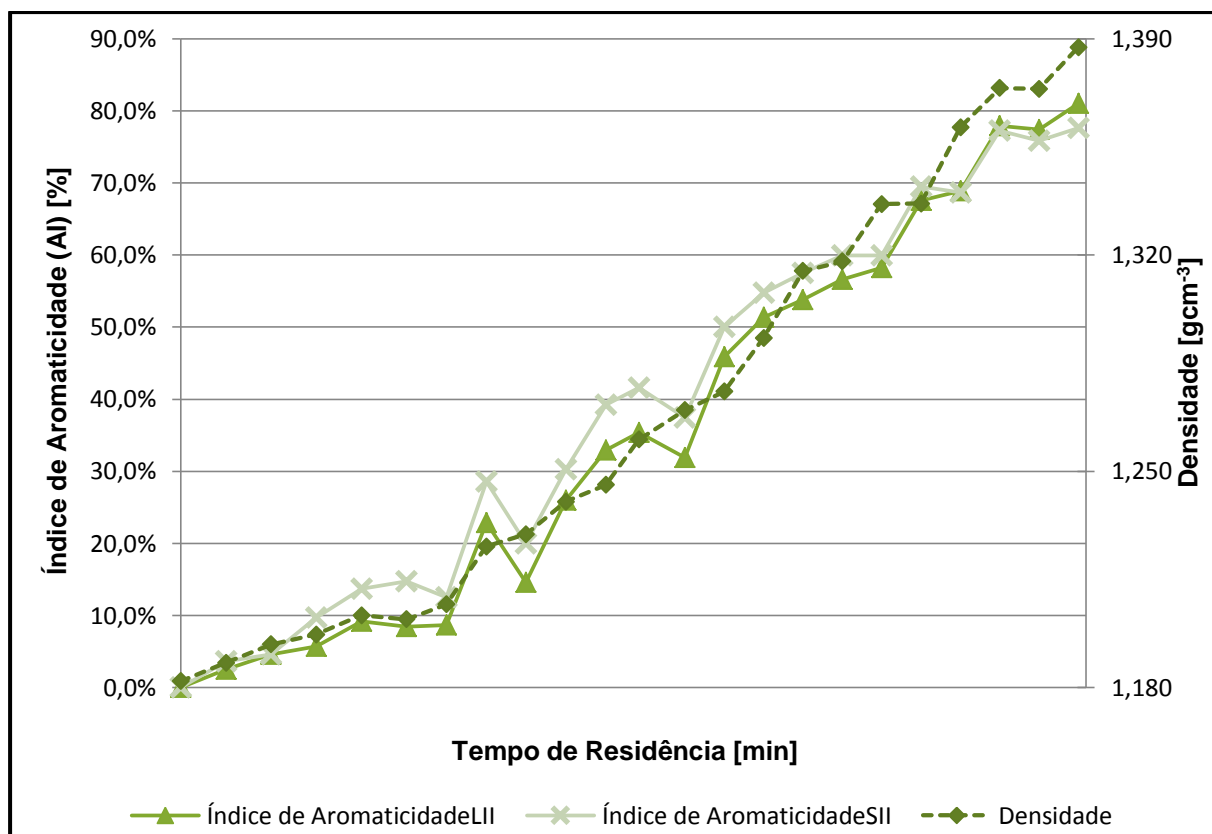


Figura 6.28 - Representação gráfica da Densidade e do Índice de Aromaticidade em função do tempo de residência

Na figura anterior observa-se que a única relação que, aparentemente, os dois parâmetros têm é a relação proporcional, em que com o aumento do Índice de Aromaticidade, verifica-se um aumento no valor da densidade.

Após a observação do andamento das curvas tentar-se-á obter uma correlação para as diferentes zonas.

Primeiro realizar-se-á, para a zona I, uma regressão linear para ver se há correlação possível. O Método de determinação do valor de AI é o da base linear, considerando o Método II.

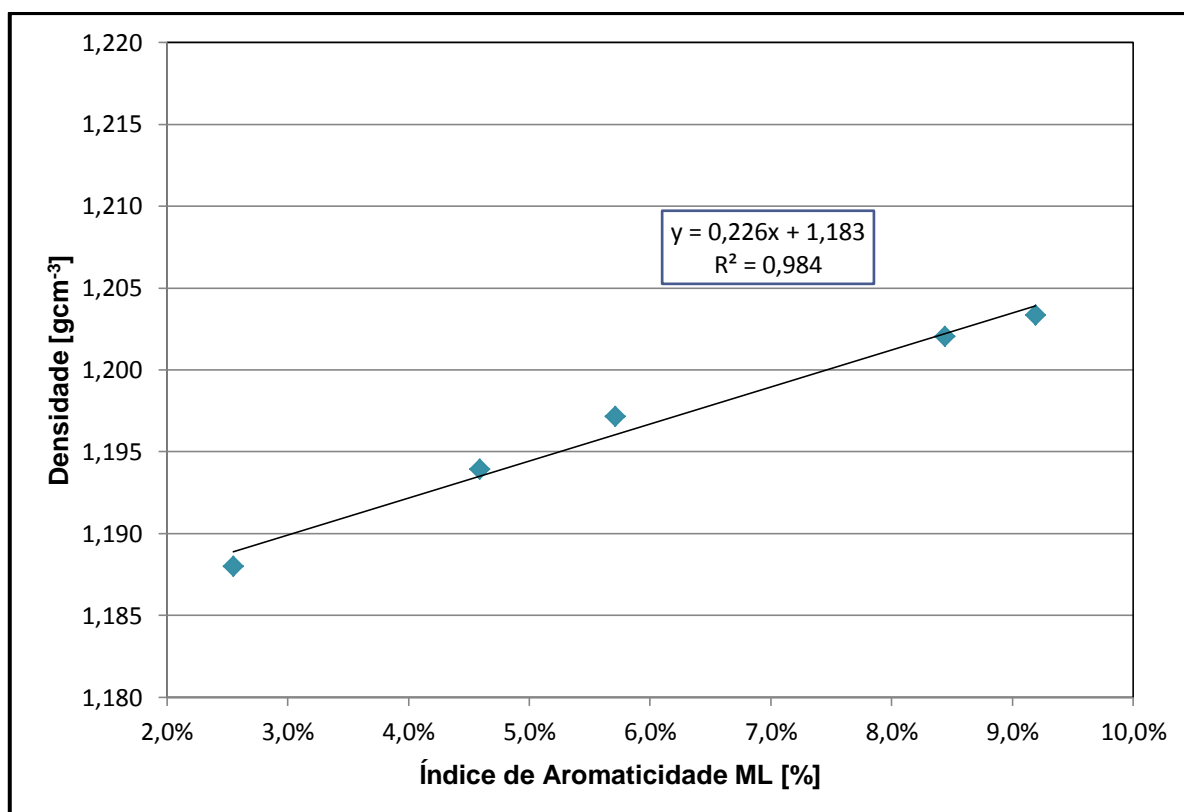


Figura 6.29 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona I

A análise da figura 6.29 indica que não há correlação entre os dois parâmetros, a nível experimental, pois o coeficiente de correlação é baixo, uma vez que o valor óptimo deverá ser, no mínimo, de 0,999. Todavia, tal como já foi referido, a nível de controlo de processo este valor é suficiente para realizar alterações de parâmetros de controlo, e dado o valor já elevado, até admitir um andamento linear.

Foram realizadas as mesmas análises para as restantes zonas (ver Figuras de 9.9 a 9.21 do Anexo M), e a mesma conclusão não foi possível de retirar. De seguida apresentam-se os valores do r^2 para as restantes zonas, tanto para o método da linha de base Linear como Sigmoidal.

Tabela 6.6 - Valores do coeficiente de correlação obtidos na procura de uma correlação

Zona /Método	Coeficiente de correlação, r^2				
	Densidade vs. AI	Densidade vs. AI	1/(Densidade) vs. AI	Ln(Densidade) vs. AI	1/(Densidade) vs. 1/(AI)
	Linha de base Sigmoidal	Linha de Base Linear			
I	0,905	0,984	0,983	0,983	0,937
II	0,866	0,866	0,866	-	-
III	0,783	0,769	0,774	-	-
IV	0,746	0,849	0,848	-	-

Pelos valores apresentados na Tabela 6.6 e, e pelo comportamento de cada curva traçada nas figuras apresentadas, no já referido Anexo, constata-se que não é possível estabelecer uma correlação para as diferentes zonas a não ser para a zona I. Deste modo, realizaram-se, apenas para

a zona I, outras correlações, por esta ser a única zona com um r^2 perto do ideal, verificando-se um andamento semelhante em todas elas.

6.4.2 Fibra Oxidada Final

Para o estudo de correlações entre parâmetros para a fibra conseguida após o processo de estabilização, apenas foi considerado a variação dos parâmetros no precursor PFOx3 com a temperatura, por esta ser a única análise que se pensou ser apropriada, visto ser a única com um maior número de pontos experimentais. Segue-se na Figura 6.30, a representação da Densidade e do Índice de Aromaticidade em função da Temperatura da zona IV, com base na Tabela 9.22 do Anexo M.

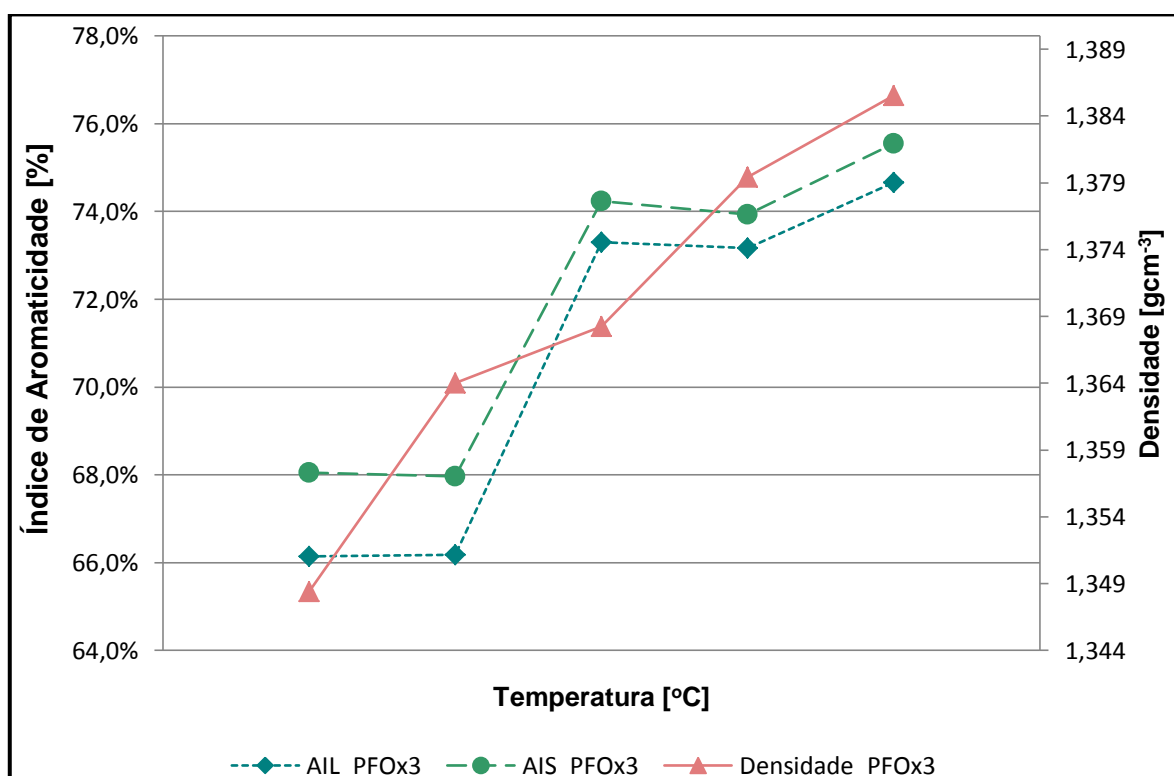


Figura 6.30 - Análise comparativa entre o Índice de Aromaticidade e a Densidade para as diferentes temperaturas de operação da zona IV para o precursor PFOx3

Pela análise da figura anterior nada se conclui em relação ao comportamento das curvas, a não ser o facto de ambas as curvas possuírem um comportamento crescente. Neste sentido, realizar-se-á um estudo relativamente à densidade e o AI. Apenas se considerará o Método II com a linha de base Linear pois, havendo uma correlação para este, então também deverá existir para o AI com a linha de base Sigmoidal.

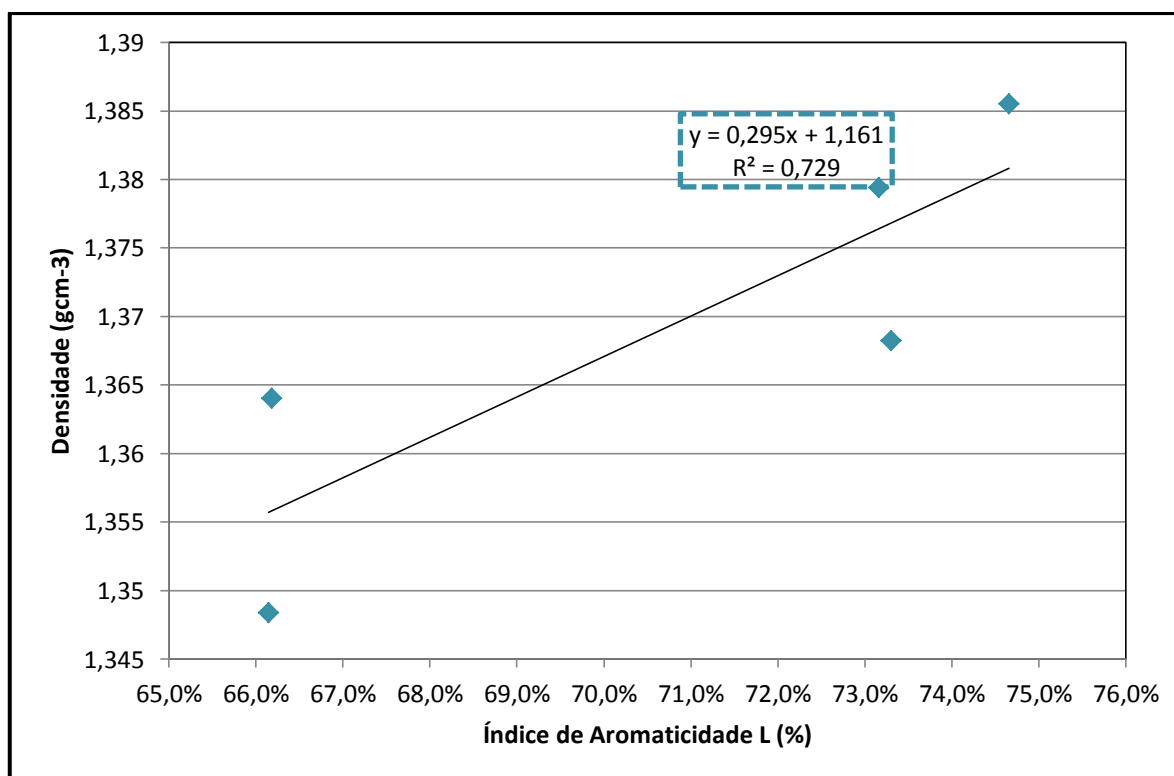


Figura 6.31 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores com variação na Temperatura da zona IV

Pela observação da Figura 6.31 confirma-se que não é possível haver um ajuste linear entre a densidade e o Índice de Aromaticidade, pelo que não é possível estabelecer uma correlação entre estes dois parâmetros de modo a ser usada, nem em controlo de processo, nem durante a caracterização da fibra.

7. Conclusões

No princípio deste trabalho foram apresentados vários objectivos. O primeiro a ser estudado foi a influência que diversos factores externos têm no desvio da densidade, parâmetro obtido com recurso a um picnómetro de gás.

O primeiro factor de influência estudado foi o dos equipamentos. Aqui verificou-se que a incerteza dos equipamentos usados no método, nomeadamente a balança de medições usada, não provoca uma variação, significativa, no valor da densidade. Isto pois a incerteza da densidade é apresentada na bibliografia como sendo um valor às centésimas. Todavia, mesmo admitindo uma significância às milésimas, observa-se que não afecta a medição da densidade.

Verificou-se ainda, após uma observação crítica do funcionamento dos equipamentos, que para o picnómetro, deverão ser feitas calibrações semanais regulares, e sempre que se observe um valor anómalo entre medições. Estas calibrações deverão ser seguidas de uma verificação com a esfera de volume conhecido (a mesma usada para a calibração).

Outro factor de influência estudado foi o da amostra. Neste estudo procurou-se perceber se o teor de humidade das amostras teria alguma influência no valor medido. Considerando o tempo de secagem da amostra, se o manuseamento da amostra for feito rapidamente, de modo a não permitir uma grande reumidificação da fibra (visto ser bastante rápida), o teor de humidade observado nas fibras (inferior a 1%), em nada influência os valores médios de densidades obtidos, pelo que o tempo de secagem observado encontra-se bem ajustado atendendo à relação tempo de operação/robustez dos resultados.

Um factor não estudado foi o da relação da massa da amostra. Contudo, é lógico pensar que uma menor massa de fibra levará a um maior erro associado nas medições do volume da amostra. Esta conclusão deve-se ao facto de a incerteza da medição aumentar com a redução do tamanho da célula (<0,015%), e pelo aumento de vazios na mesma.

Observou-se ainda, pela manipulação da amostra, que esta deverá ser colocada na célula por forma a não interferir com o fluxo de entrada de gás (hélio) na câmara da célula.

Assim, para medições de fibra oxidada, a massa da amostra deverá ser superior a 3,5 g, com preferência de ser superior a 4 g e inferior a 6 g.

A preparação da amostra, entrançado, não apresenta, aparentemente, uma influência, contanto que seja feito um entrançado o mais apertado possível. Este entrançado permite que haja uma maior compactação da amostra, contudo, se não for feito o melhor possível poderá haver a possibilidade do hélio ficar retido em poros interfibra, que poderão provocar variação, mesmo que não muito significativa, no valor conseguido.

Um outro factor de estudo foi o do próprio método utilizado. Aqui procurou-se perceber o efeito que o modo de purga ou o número de máximo de corridas poderia afectar o desvio de um resultado.

Em relação ao modo de purga, forma variados o número de pulsos, e apesar de um maior número de pulsos permitir um menor desvio nos valores de volume, o tempo de operação seria um factor demasiado importante no decorrer do controlo de processo, onde o tempo é um factor chave.

Deste modo, considerou-se que o mais indicado seria manter o número de purgas actualmente usado (5 pulsos).

A variação do número máximo de corridas também foi estudada, observando-se que para as amostras e as análises realizadas o desvio para 6 corridas ($0,0014 \text{ gcm}^{-3}$) era inferior ao de 9 ($0,0021 \text{ gcm}^{-3}$). Contudo, admite-se que o mais indicado é realizar um maior número de corridas possível uma vez que permite um menor tempo de estabilização do valor.

No decorrer do trabalho foi inicialmente previsto a análise da purga de fluxo contínuo, uma vez que a calibração é feita, por defeito, com uma purga deste modo. Assim, caso este fosse um modo indicado, a simplificação do método era alcançada pela simples razão de que não se teria de mexer nesse parâmetro, o que seria uma redução nas fontes de erro por parte dos operadores. Contudo, devido a factores externos ao estudo, não foi possível concluir esta análise.

Um outro factor que não foi possível estudar foi o de erro por parte dos operadores. No decorrer do estágio foi possível observar que o comportamento dos operadores não é uniforme, pelo que seria interessante estudar este factor.

A consolidação do método foi conseguida, garantindo uma incerteza no valor de densidade media obtida, $0,005 \text{ gcm}^{-3}$.

Após a consolidação do método foi estudado a extensão da reacção ao longo da etapa de estabilização. Para a análise quantitativa conclui-se que o mais indicado para a determinação do Índice de Aromaticidade, será a consideração da temperatura de *on-set* como ponto inicial, uma vez que reduz o factor de subjectividade da análise. Contudo, este factor não é totalmente anulado visto não se ter encontrado no *software* do equipamento uma utilidade para determinação do ponto de inflexão de uma curva num determinado intervalo. Deste modo, a única forma de determinar a temperatura de *on-set* terá sempre um factor de subjectividade do operador que estiver a realizar a análise.

Foi possível observar que o valor máximo para o AI era acima dos 75% e que a variação da temperatura de pico máximo tem um comportamento influenciado pelos tipos de reacções (formação de dois picos no termograma) decorrentes no processo de estabilização. Estas reacções ocorrem a gama de temperaturas diferentes, a ciclização, já claramente identificada a temperaturas mais baixas, e outras reacções como a oxidação, a temperaturas mais elevadas. Considerando a temperatura de *on-set*, esta tem uma relação directamente proporcional ao AI. Isto já era expectável pois à medida que se dá o avanço da reacção, menor o calor a ser libertado, que reduz a área da curva, e portando a redução no valor de temperatura de pico máximo.

Este comportamento, das curvas obtidas em DSC, permitem a análise qualitativa, que apenas pela observação da sobreposição das curvas se infere sobre o avanço da estabilização da fibra.

Através da técnica de DRIFTS é também possível observar este andamento da oxidação. Foi possível observar o já esperado desaparecimento da banda ($\sim 2242\text{ cm}^{-1}$) de grupos nitrilo, que confirma a reacção de ciclização através da polimerização dos grupos nitrilo, e ainda o desaparecimento da banda a $\sim 2939\text{ cm}^{-1}$ característica das deformações vibracionais dos grupos vinilo – CH_2 , e o aparecimento de outra a $\sim 800\text{ cm}^{-1}$, característica de ligações duplas $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, ambas caracterizando as reacções de desidrogenação e de oxidação caracterizadas pela formação de estruturas aromáticas.

A variação da densidade ao longo desta etapa de oxidação foi de um andamento crescente, alcançando o valor de $1,387\text{ g cm}^{-3}$ à saída da última zona, com um maior aumento de densidades na zona III.

A linearização das curvas de densidade em função do tempo de residência, obtidas para cada zona, permitiu observar que apesar destas não possuírem um andamento, dito linear, estas possibilitam a variação de alguns parâmetros de controlo de processo. Observou-se ainda com a variação da densidade com a temperatura, que estes parâmetros têm um andamento muito próximo do linear, e que para uma variação significativa da densidade é necessário variar a temperatura menos de 10°C .

Verificou-se ainda que apenas era possível a previsão de densidades, ao longo dos fornos de oxidação, pelo uso da expressão apresentada pela Mitsubishi [20]. No entanto, observou-se uma amplitude de 2 centésimas para o intervalo encontrado para cada etapa.

Admitindo então o valor médio dos intervalos determinados, foi possível observar que a previsão dos valores fica muito próxima dos valores reais medidos, conseguindo um desvio máximo de apenas 2,6%, pelo que a expressão já referida é uma estimativa muito boa para a previsão de densidades.

Atendendo aos parâmetros usados na análise qualitativa foi proposto um mecanismo que explica a formação de uma fibra com estruturas compostas com os grupos funcionais observados no interferograma. Admitiu-se uma via radicalar para produção de uma cadeia polimérica com a libertação de HCN e de NH_3 .

Há que salientar que os mecanismos propostos são apenas alguns dos caminhos possíveis para chegar à estrutura de um polímero termicamente estável.

A avaliação do Índice de Oxigénio Limitante permitiu para além da caracterização como controlo de qualidade, mas também como um outro parâmetro de avaliação indirecta da extensão da reacção. Obteve-se à saída dos fornos um LOI de $39,4\%\text{O}_2$.

Os valores de LOI apresentados foram conseguidos através da adaptação da norma ASTM D2863-06a, que usa tecidos. Uma vez que a análise foi realizada com amostras de cabo, deve-se referir que estes valores possuem um erro de medição associado.

Podem-se também identificar os erros sistemáticos de paralaxe causados na leitura dos caudais de azoto e oxigénio, bem como o erro teórico provocado pela simplificação da expressão de determi-

nação do LOI. No entanto, acredita-se que esses erros não deverão ter uma variação grande ao ponto de contrariar os resultados apresentados.

Observou-se um aumento deste parâmetro ao longo da etapa de estabilização confirmando o aumento do grau de ciclização do polímero, e que para a fibra oxidada final que esta possui qualidade em termos da inflamabilidade, para a produção de têxteis ignífugos.

Para a análise comparativa entre o LOI e o AI observou-se que apesar de não terem nenhuma relação, permitem inferir sobre quais as condições de operação ótimas para obter uma fibra oxidada de boa qualidade, observando-se que seria uma temperatura de C5 °C tanto para o PFOx1 e PFOx2, e de C4 °C para o PFOx3, com uma velocidade do rolo M1 de D3 m.min⁻¹.

Para a correlação dos parâmetros com vista à minimização do tempo de caracterização da fibra oxidada, durante a etapa de estabilização oxidativa, não foi possível estabelecer nenhuma relação, à excepção da possibilidade de variação de parâmetros de controlo de processo na zona I.

Constatou-se ainda que mesmo para as fibras obtidas no final da etapa também não é possível obter correlação, o que já seria expectável visto não se ter observado relação possível na zona IV.

Perspectivas de Trabalho Futuro

Como complemento deste estudo, sugere-se que sejam realizados alguns trabalhos e estudos que possam complementar e/ou corrigir alguns dos resultados apresentados.

Como perspectivas de trabalho futuro indicam-se:

- Estudo da influência dos Operadores na medição de densidades para uma melhor normalização do método;
- Estudo da variação introduzida na densidade por uma purga de fluxo contínuo;
- Determinação do Índice de Aromaticidade na técnica mais usada, difracção de Raio-X, para uma análise comparativa dos valores obtidos em DSC;
- Realização de uma análise quantitativa do Índice de Aromaticidade com a técnica de FTIR de acordo com [25] e comparar com os valores obtidos na técnica de difracção de Raio-X e DSC;
- Desenvolvimento de uma pesquisa para a determinação de LOI com amostras de cabo tratadas com *sizing*, permitindo obter uma estrutura mais parecida com um tecido, e compará-los com os valores obtidos neste trabalho, de modo a perceber o desvio da técnica realizada com amostras de cabo;
- Análise de calorimetria de cone para obter um parâmetro de controlo de processo relativo à inflamabilidade da fibra oxidada e tentar obter uma correlação com o Índice de Aromaticidade, se possível;

- Estudo de espectroscopia de massa e análise e termogravimetria das amostras, ao longo da etapa de estabilização oxidativa, para a proposta de um mecanismo reaccional com base em dados mais conclusivos;
- Estudo das propriedades mecânicas das fibras obtidas para análise comparativa entre a densidade e o Índice de Aromaticidade.

8. Referências Bibliográficas

- P. E. Morgan, Carbon Fibers and their composites, 6000 Broken Sound Parkway NW: CRC Press Taylor & Francis Group, 2005.
- [1]
- Michel Brisson, Managing Director, SOFICAR, "Jec Composites KNOWLEDGE & NETWORKING," Jec Group, 25 Março 2011. [Online]. Available: <http://www.jecomposites.com/news/composites-news/global-market-pan-based-carbon-fibre>. [Acedido em 5 Abril 2012].
- [2]
- S. Black, "CW COMPOSITES WORLD," Copyright © Gardner Business Media, Inc. 2012, 29 Fevereiro 2012. [Online]. Available: <http://www.compositesworld.com/articles/carbon-fiber-market-gathering-momentum>. [Acedido em 5 Abril 2012].
- [3]
- J.-S. Tsai, "Coefficient Variation of the Mechanical Properties of Carbon Fiber during Carbonization," *Journal of Polymer Research*, vol. 1, pp. 399-402, 1994.
- [4]
- I. A. M. A. Rahaman M.S.A., "A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 1421-1432, 2007.
- [5]
- A. Kalashnik, "The Role of different factors in creation of the structure of stabilized acrylic fibres," *Fibre Chemistry*, vol. 34, pp. 10-17, 2002.
- [6]
- M. A. M. C. A. W. Thomas J. Xue, "The thermal degradation of polyacrylonitrile," *Polymer Degradation and stability*, vol. 58, pp. 193-202, 1997.
- [7]
- X. Huang, "Fabrication and Properties of Carbon fibers," *Materials*, vol. 2, pp. 2369-2403, 2009.
- [8]
- A. I. N. Yusof, "Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review," *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 93, pp. 1-13, 2012.
- [9]
- W. B. Z. C. X. L. C. B. Xiao Shihie, "Influence of oxygen on the stabilization reaction of polyacrylonitrile fibers," *Journal of Applied Polymer Science*, 2012.
- [10]

L. P. J. D. U. S.B. Warner, "Oxidative stabilization of acrylic fibres," *Journal of Materials Science*,
[11] vol. 14, pp. 556-564, 1979.

I. R. H. A. Gupta, "New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers:II,"
[12] *Carbon*, vol. 35, pp. 809-818, 1997.

N. s. Irvin Barnett, "Thermal modification of acrylonitrile yarns". United States Patente 2,913,802,
[13] 24 Novembro 1959.

J. W. R. Prescott, "Process for the manufacture of continuous high modulus carbon yarns and
[14] monofilaments". United States Patente 3,533,743, 13 Outubro 1970.

B. Longstaff, "Production of carbonized fibers". United States Patente 3,547,420, 15 Dezembro
[15] 1970.

B. Y.-J. W. C.-G. X. Y. G. P.-Z. Yu Mei-Jie, "A new method for the evaluation os stabilization
[16] index of polyacrylonitrile fibers," *Materials Letters*, vol. 61, pp. 2292-2294, 2007.

I. H. Imai Koichi, "Process for producing stabilized yarn for producing carbon fiber". United States
[17] Patente 4,814,129, 21 Março 1989.

H. O. K. Saito, "Productions of carbon fiber from acrylonitrile based fibers". United States Patente
[18] 4,397,831, 25 Outubro 1988.

R. B. A. Townsend, "Continuous carbon filament production.". United States Patente 3,567,380,
[19] 2 Março 1971.

K. T. I. Y. Y. N. S. S. Nakatani Munetsugu, "Process for producing carbon fiber". United States
[20] Patente 4,780,301, 25 Outubro 1988.

J. J. ., A. I.W. Wirksworth, "Method of manufacturing carbon fibers". United States Patente
[21] 4,079,122, 26 Outubro 1971.



J. L. J. L. Wangxi Zhang, "New Evaluation on the Preoxidation Extent of Different PAN
[22] Precursors," *Journal Materials Science Technology*, vol. 20, pp. 369-372, 2004.

- H.-N. H. Jin-Shy Tsai, "Determination of the aromatization index for oxidized polyacrylonitrile fibre by the differential scanning calorimetry method," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 11, pp. 1403-1405, 1992.
- A. K. A. A. K. G. Manjeet Jassal, "Stimuli Sensitive Behaviour of Modified Polyacrylonitrile Fibres," *RJTA*, vol. 2, pp. 58-68, 2006.
- M. A. W. Y. ZHU, "Estimation, using infrared spectroscopy, of the cyclization of poly(acrylonitrile) during the stabilization stage of carbon fibre production," *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 3831-3837, 1996.
- C.-g. W. ., Q. W. ., Y.-j. B. B. Z. Min Jing, "Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350e600 °C," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 1737-1742, 2007.
- L. J. W. G. Zhang Wangxi, "Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers," *Carbon*, vol. 41, pp. 2805-2812, 2003.
- A. International, *Standard Test method for Measurong the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index) D2863-06a*, United States, 2006.
- A. T. K. A. T. Serkov, "Mechanisms of transformation of acrylic fibres during thermooxidative stabilization," *Fibre Chemistry*, vol. 32, pp. 356-364, 2000.

9. Anexos

9.1 Anexo A: Possíveis Comonómeros usados nos Precursores PAN

Tabela 9.1 - Possíveis comonómeros usados na produção de Precursores PAN [1]

Class	Comonomer	Structure	References
Acids	Acrylic acid	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	28–31
	Itaconic acid	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	32–37
	Methacrylic acid	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	38–50
Vinyl esters	Methyl acrylate (methacrylate)	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	4,51–57
	Ethyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	58
	Butyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	
	Methyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	51,58–60
	Ethyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	59
	Propyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	59
	Butyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	59
	β -hydroxyethyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	51
	Dimethylaminoethyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	51
	2-Ethylhexylacrylate	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4(\text{CH}_2)\text{CH}_3$	61
	Isopropenyl acetate	$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	51
	Vinyl acetate	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$	51,59
	Vinyl propionate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}=\text{CH}_2$	59
Vinyl amides	Acrylamide	$\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$	51,62,63
	Diacetone acylamide	$\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	64
	N-methylolacrylamide	$\text{CH}_2\text{CHCONHCH}_2\text{OH}$	51
Vinyl halides	Allyl chloride	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	51
	Vinyl bromide	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	65
	Vinyl chloride	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	66
	Vinylidene chloride (1,1-dichloroethylene)	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	66–68
Ammonium salts of vinyl compounds	Quaternary ammonium salt of aminoethyl-2-methyl propenoate	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	69,70
Sodium salts of sulfonic acids	Sodium vinyl sulfonate	$\text{CH}_2=\text{CHSOONa}$	59
	Sodium <i>p</i> -toluene sulfonate (ptsa)		
	Sodium <i>p</i> -styrene sulfonate (SSS)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	51,71,72
	Sodium methallyl sulfonate (SMS)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	51,72
Other	Sodium 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate (SAMPS)	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	66,67
	Methacrylonitrile	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$	51
	2(1-hydroxyalkyl) acrylonitrile	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{X}$ R-CHOH (where R = $-\text{CH}_3$ or $-\text{C}_2\text{H}_5$ and X = $-\text{CN}$ or $-\text{COOH}$)	73
	Allyl alcohol	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	51
	Methallyl alcohol	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	51
	1-vinyl-2-pyrrolidone		51
	4-vinylpyridine		51
	2-methylene glutaronitrile	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CN}$	51

9.2 Anexo B: Representação Esquemática do Picnómetro de gás

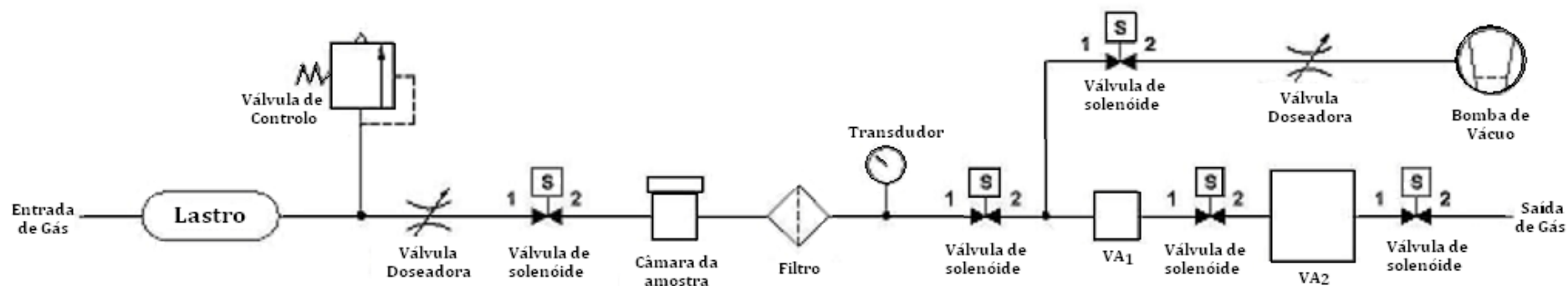


Figura 9.1 - Representação esquemática do picnómetro de gás

9.3 Anexo C: Critérios de Medição para o Índice de Oxigénio

Tabela 9.2 - Critério de Medição para o Índice de Oxigénio¹² Adaptado de [28]

Espécie de Teste	Procedimento de Ignição	Critério Alternativo	
		Período de queima após a Ignição (s)	Extensão de Queima ¹³
I, II, III, IV e VI	A (Ignição de Superfície)	180	50 mm abaixo do topo da espécie
I, II, III, IV e VI	B (Ignição de Propagação)	180	50 mm abaixo da marca de referência superior
V	B Ignição de Propagação	180	80 mm abaixo da marca de referência superior (na estrutura)

9.4 Anexo D: Determinação do parâmetro k para o Índice de Oxigénio

Tabela 9.3 - Determinação de k para o Índice de Oxigénio [28]

1	2	3	4	5	6
Responses for the Last Five Measurements	Values of k for which the first N_L determinations are:				Responses for the Last Five Measurements ^A
	(a) O	OO	OOO	OOOO	
XOOOO	-0.55	-0.55	-0.55	-0.55	OXXXX
XOOOX	-1.25	-1.25	-1.25	-1.25	OXXXO
XOOXO	0.37	0.38	0.38	0.38	OXXOX
XOXXO	-0.17	-0.14	-0.14	-0.14	OXXOO
XOXOO	0.02	0.04	0.04	0.04	OXOXX
XOXOX	-0.50	-0.46	-0.45	-0.45	OXOXO
XOXXO	1.17	1.24	1.25	1.25	OXOOX
XOXXX	0.61	0.73	0.76	0.76	OXOOO
XXOOO	-0.30	-0.27	-0.26	-0.26	OXXXX
XXOOX	-0.83	-0.76	-0.75	-0.75	OXXOX
XXOXO	0.83	0.94	0.95	0.95	OXXOO
XXOXX	0.30	0.46	0.50	0.50	OOXXX
XXXOO	0.50	0.65	0.68	0.68	OOXOX
XXXOX	-0.04	0.19	0.24	0.25	OOXOO
XXXXO	1.60	1.92	2.00	2.01	OOOXX
XXXXX	0.89	1.33	1.47	1.50	OOOOX

^A Values of k for which the first N_L determinations are (b) X, XX, XXX, and XXXX are as given in Table 3 opposite the appropriate response in Column 6, but with the sign of k reversed, that is: $OI = C_F - kd$ (see 12.1).

¹² Este critério não produz, necessariamente, resultados equivalentes para o Índice de Oxigénio para espécies de diferentes formas ou testadas com condições e procedimentos de ignição, diferentes.

¹³ A extensão da queima é excedida quando, qualquer parte da proporção de queima visível da espécie, incluindo gotejamentos de queima ao longo das faces verticais, passa o nível indicado na coluna.

9.5 Anexo E: Taxa de Reumidificação da amostra

Tabela 9.4 - Dados obtidos no estudo da taxa de reumidificação da amostra ao longo do tempo - massa_{amostra} antes de secagem: 4,208g

tempo (min)	massa _{amostra} (g)	%Humidade _{amostra}
0	3,931	0,00%
1	3,938	0,18%
2	3,944	0,33%
4	3,950	0,48%
6	3,959	0,71%
8	3,970	0,99%
10	3,978	1,20%
15	4,002	1,81%
20	4,015	2,14%
30	4,043	2,85%

9.6 Anexo F: Estudo da variação de algarismos significativos na massa da amostra

Tabela 9.5 - Valores registados durante a análise da amostra 0

m _w (g)		4,990		
m _{seco} (g)		4,680		
%H ₂ O _{inicial}		6,62		
m _{amostra} (g)		4,695		
%H ₂ O _{amostra}		0,32%		
Pulsos	5	Runs _{max}		9
Nº Medições	V (cm3)	p(g/cm3)	σ _v	E _v %
1	3,4316	1,3682	0,0001	0,0081%
2	3,4318	1,3681	0,0001	0,0023%
3	3,4317	1,3681	0,0001	0,0052%
4	3,4320	1,3680	0,0001	0,0036%
5	3,4323	1,3679	0,0002	0,0123%
6	3,4317	1,3681	0,0004	0,0052%
7	3,4318	1,3681	0,0002	0,0023%
8	3,4317	1,3681	0,0003	0,0052%
9	3,4323	1,3679	0,0001	0,0123%
Média	3,4319	1,3681	0,0002	-
Desvio padrão	0,0003	0,0001	-	-

Tabela 9.6 - Variação da Massa (g) com 5 algarismos significativos com variação na quarta casa decimal

		m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	m ₅	m ₆	m ₇	m ₈	m ₉	m ₁₀
		4,6950	4,6951	4,6952	4,6953	4,6954	4,6955	4,6956	4,6957	4,6958	4,6959
Nº Medições	V (cm ³)	ρ ₁ (g/cm ³)	ρ ₂ (g/cm ³)	ρ ₃ (g/cm ³)	ρ ₄ (g/cm ³)	ρ ₅ (g/cm ³)	ρ ₆ (g/cm ³)	ρ ₇ (g/cm ³)	ρ ₈ (g/cm ³)	ρ ₉ (g/cm ³)	ρ ₁₀ (g/cm ³)
1	3,4316	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683	1,3683	1,3683	1,3683	1,3684	1,3684	1,3684
2	3,4318	1,3681	1,3681	1,3681	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683	1,3683	1,3683	1,3683
3	3,4317	1,3681	1,3682	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683	1,3683	1,3683	1,3684	1,3684
4	3,4320	1,3680	1,3680	1,3681	1,3681	1,3681	1,3682	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683
5	3,4323	1,3679	1,3679	1,3679	1,3680	1,3680	1,3680	1,3681	1,3681	1,3681	1,3681
6	3,4317	1,3681	1,3682	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683	1,3683	1,3683	1,3684	1,3684
7	3,4318	1,3681	1,3681	1,3681	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683	1,3683	1,3683	1,3683
8	3,4317	1,3681	1,3682	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683	1,3683	1,3683	1,3684	1,3684
9	3,4323	1,3679	1,3679	1,3679	1,3680	1,3680	1,3680	1,3681	1,3681	1,3681	1,3681
Média	3,4319	1,3681	1,3681	1,3681	1,3681	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683	1,3683	1,3683
Desvio padrão	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

Tabela 9.7 - Variação da Massa (g) com 5 algarismos significativos com variação na terceira e quarta, casas decimais

		m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	m ₅	m ₆	m ₇	m ₈	m ₉	m ₁₀
		4,6960	4,6961	4,6962	4,6963	4,6964	4,6965	4,6966	4,6967	4,6968	4,6969
Nº Medições	V(cm ³)	ρ ₁ (g/cm ³)	ρ ₂ (g/cm ³)	ρ ₃ (g/cm ³)	ρ ₄ (g/cm ³)	ρ ₅ (g/cm ³)	ρ ₆ (g/cm ³)	ρ ₇ (g/cm ³)	ρ ₈ (g/cm ³)	ρ ₉ (g/cm ³)	ρ ₁₀ (g/cm ³)
1	3,4316	1,3685	1,3685	1,3685	1,3685	1,3686	1,3686	1,3686	1,3687	1,3687	1,3687
2	3,4318	1,3684	1,3684	1,3684	1,3685	1,3685	1,3685	1,3686	1,3686	1,3686	1,3686
3	3,4317	1,3684	1,3684	1,3685	1,3685	1,3685	1,3686	1,3686	1,3686	1,3687	1,3687
4	3,4320	1,3683	1,3683	1,3684	1,3684	1,3684	1,3684	1,3685	1,3685	1,3685	1,3686
5	3,4323	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683	1,3683	1,3683	1,3684	1,3684	1,3684	1,3684
6	3,4317	1,3684	1,3684	1,3685	1,3685	1,3685	1,3686	1,3686	1,3686	1,3687	1,3687
7	3,4318	1,3684	1,3684	1,3684	1,3685	1,3685	1,3685	1,3686	1,3686	1,3686	1,3686
8	3,4317	1,3684	1,3684	1,3685	1,3685	1,3685	1,3686	1,3686	1,3686	1,3687	1,3687
9	3,4323	1,3682	1,3682	1,3682	1,3683	1,3683	1,3683	1,3684	1,3684	1,3684	1,3684
Média	3,4319	1,3683	1,3684	1,3684	1,3684	1,3685	1,3685	1,3685	1,3686	1,3686	1,3686
Desvio padrão	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

Tabela 9.8 – Variação da Massa (g) com 5 algarismos significativos com variação na terceira casa decimal

		m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	m ₅
		4,6950	4,6960	4,697	4,698	4,699
Nº Medições	V (cm ³)	ρ ₁ (g/cm ³)	ρ ₂ (g/cm ³)	ρ ₃ (g/cm ³)	ρ ₄ (g/cm ³)	ρ ₅ (g/cm ³)
1	3,4316	1,3682	1,3685	1,3687	1,3690	1,3693
2	3,4318	1,3681	1,3684	1,3687	1,3690	1,3693
3	3,4317	1,3681	1,3684	1,3687	1,3690	1,3693
4	3,4320	1,3680	1,3683	1,3686	1,3689	1,3692
5	3,4323	1,3679	1,3682	1,3685	1,3688	1,3691
6	3,4317	1,3681	1,3684	1,3687	1,3690	1,3693
7	3,4318	1,3681	1,3684	1,3687	1,3690	1,3693
8	3,4317	1,3681	1,3684	1,3687	1,3690	1,3693
9	3,4323	1,3679	1,3682	1,3685	1,3688	1,3691
Média	3,4319	1,3681	1,3683	1,3686	1,3689	1,3692
Desvio padrão	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

9.7 Anexo G: Estudo da influência da variação do número de pulsos da purga

Tabela 9.9 - Valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 5 pulsos e com um runmáx de 9

Série de Medições	Amostra	%H ₂ O _{amostra}	ρ _m (gcm ⁻³)
1	1	0,10%	1,3664
	1 Total		1,3664
	2	0,32%	1,3681
	2 Total		1,3681
Total			1,3672
2	1	0,24%	1,3691
	1 Total		1,3691
	2	0,21%	1,3690
	2 Total		1,3690
Total			1,3690
3	1	0,06%	1,3638
	1 Total		1,3638
	2	0,13%	1,3659
	2 Total		1,3659
Total			1,3648
ρ _{mTOTAL} (gcm ⁻³)			1,3670
σ (gcm ⁻³)			0,0021
Amplitude do intervalo (gcm ⁻³)			0,0041

Tabela 9.10 - Valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 10 pulsos e com um runmáx de 9

Série de Medições	Amostra	%H ₂ O _{amostra}	ρ _m (gcm ⁻³)
1	1	0,12%	1,3659
	1 Total		1,3659
	2	0,30%	1,3700
	2 Total		1,3700
Total			1,3680
2	1	0,24%	1,3672
	1 Total		1,3672
	2	0,17%	1,3684
	2 Total		1,3684
Total			1,3678
3	1	0,16%	1,3650
	1 Total		1,3650
	2	0,09%	1,3645
	2 Total		1,3645
Total			1,3648
ρ _{mTOTAL} (gcm ⁻³)			1,3668
σ (gcm ⁻³)			0,0021
Amplitude do intervalo (gcm ⁻³)			0,0042

Tabela 9.11 - Valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, para uma purga de 20 pulsos e com um runmáx de 9

Série de Medições	Amostra	%H ₂ O _{amostra}	ρ _m (gcm ⁻³)
1	1	0,02%	1,3694
	1 Total		1,3694
	2	0,07%	1,3698
	2 Total		1,3698
Total			1,3696
2	1	0,00%	1,3707
	1 Total		1,3707
	2	0,09%	1,3701
	2 Total		1,3701
Total			1,3704
3	1	0,10%	1,3703
	1 Total		1,3703
	2	0,02%	1,3700
	2 Total		1,3700
Total			1,3701
ρ _{mTOTAL} (gcm ⁻³)			1,3700
σ (gcm ⁻³)			0,0004
Amplitude do intervalo (gcm ⁻³)			0,0009

Tabela 9.12 - Análise comparativa da influência do número de pulsos no modo de purga para um número máximo de corridas de 9

Série de Medições	Amostra	%H2O _{amostra}	5 Pulsos	10 Pulsos	20 Pulsos	ρ _{mTOTAL} (gcm ⁻³)
1	1	0,02%			1,3694	1,3694
		0,10%	1,3664			1,3664
		0,12%		1,3659		1,3659
	1 Total		1,3664	1,3659	1,3694	1,3672
	2	0,07%			1,3698	1,3698
		0,30%		1,3700		1,3700
		0,32%	1,3681			1,3681
	2 Total		1,3681	1,3700	1,3698	1,3693
Total			1,3672	1,3680	1,3696	1,3683
2	1	0,00%			1,3707	1,3707
		0,24%	1,3691			1,3691
		0,24%		1,3672		1,3672
	1 Total		1,3691	1,3672	1,3707	1,3690
	2	0,09%			1,3701	1,3701
		0,17%		1,3684		1,3684
		0,21%	1,3690			1,3690
	2 Total		1,3690	1,3684	1,3701	1,3691
Total			1,3690	1,3678	1,3704	1,3691
3	1	0,06%	1,3638			1,3638
		0,10%			1,3703	1,3703
		0,16%		1,3650		1,3650
	1 Total		1,3638	1,3650	1,3703	1,3663
	2	0,09%		1,3645		1,3645
		0,13%	1,3659			1,3659
		0,02%			1,3700	1,3700
	2 Total		1,3659	1,3645	1,3700	1,3668
Total			1,3648	1,3648	1,3702	1,3666
ρ _{mTOTAL} (gcm ⁻³)			1,3670	1,3668	1,3700	1,3680
σ (gcm ⁻³)			0,0021	0,0021	0,0004	0,0013
Amplitude do intervalo (gcm ⁻³)			0,0041	0,0042	0,0009	0,0026
Desvio relativamente à média (gcm ⁻³)			0,0009	0,0011	0,0021	-

9.8 Anexo H: Estudo da influência da variação do número máximo de corridas nas medições de densidade

Tabela 9.13 - Valores médios da densidade em função da série de medições (3), das amostras (1 e 2) e da percentagem de humidade, com um número máximo de 6 corridas e para uma purga de 5 pulsos

Série de Medições	Amostra	%H2O _{amostra}	ρ _m (gcm ⁻³)
1	1	0,51%	1,3703
	1 Total		1,3703
	2	0,39%	1,3715
	2 Total		1,3715
Total			1,3709
2	1	0,67%	1,3678
	1 Total		1,3678
	2	0,37%	1,3708
	2 Total		1,3708
Total			1,3693
3	1	0,86%	1,3715
	1 Total		1,3715
	2	0,41%	1,3700
	2 Total		1,3700
Total			1,3707
ρ _{mTOTAL} (gcm ⁻³)			1,3703
σ (gcm ⁻³)			0,0014
Amplitude do intervalo (gcm ⁻³)			0,0027

9.9 Anexo I: Métodos de integração das curvas obtidas em DSC

Tabela 9.14 - Estudo do método de integração das curvas em DSC com uma linha de Base Linear

Linha de Base Linear								
Zona	Passagem	Pico Máximo (°C)	on-set (°C)	Massa amostra (mg)	Calor Libertado _I (J)	Calor Libertado _{II} (J)	AI _I	AI _{II}
PFOx1	0	T0	T23	2,95	6,1	6,1	0,00%	0,00%
1	1	T1	T24	3,02	6,0	6,0	2,2%	2,5%
	2	T2	T25	2,82	5,9	5,9	4,3%	4,6%
	3	T3	T26	2,97	5,8	5,8	5,5%	5,7%
	4	T4	T27	3,02	5,6	5,6	8,3%	9,2%
	5	T5	T28	2,99	5,6	5,6	8,1%	8,4%
2	6	T6	T29	3,03	5,6	5,6	8,3%	8,6%
	7	T7	T30	2,84	4,8	4,7	22,0%	22,8%
	8	T8	T31	3,03	5,3	5,2	14,1%	14,6%
	9	T9	T32	2,96	4,6	4,5	25,5%	26,0%
	10	T10	T33	2,81	4,2	4,1	32,2%	33,0%
3	11	T11	T34	3,00	4,1	4,0	33,8%	35,4%
	12	T12	T35	2,89	4,2	4,2	31,9%	31,9%
	13	T13	T36	3,01	3,3	3,3	46,0%	45,9%
	14	T14	T37	2,95	3,0	3,0	51,7%	51,4%
	15	T15	T38	2,99	2,8	2,8	54,1%	53,8%
4	16	T16	T39	3,05	2,7	2,7	56,8%	56,6%
	17	T17	T40	3,03	2,6	2,6	58,1%	58,2%
	18	T18	T41	2,95	2,0	2,0	66,9%	67,6%
	19	T19	T42	2,98	2,0	1,9	68,1%	68,9%
	20	T20	T43	2,94	1,5	1,4	75,9%	77,9%
	21	T21	T44	3,00	1,5	1,4	75,2%	77,4%
	22	T22	T45	2,90	1,4	1,2	77,6%	81,1%

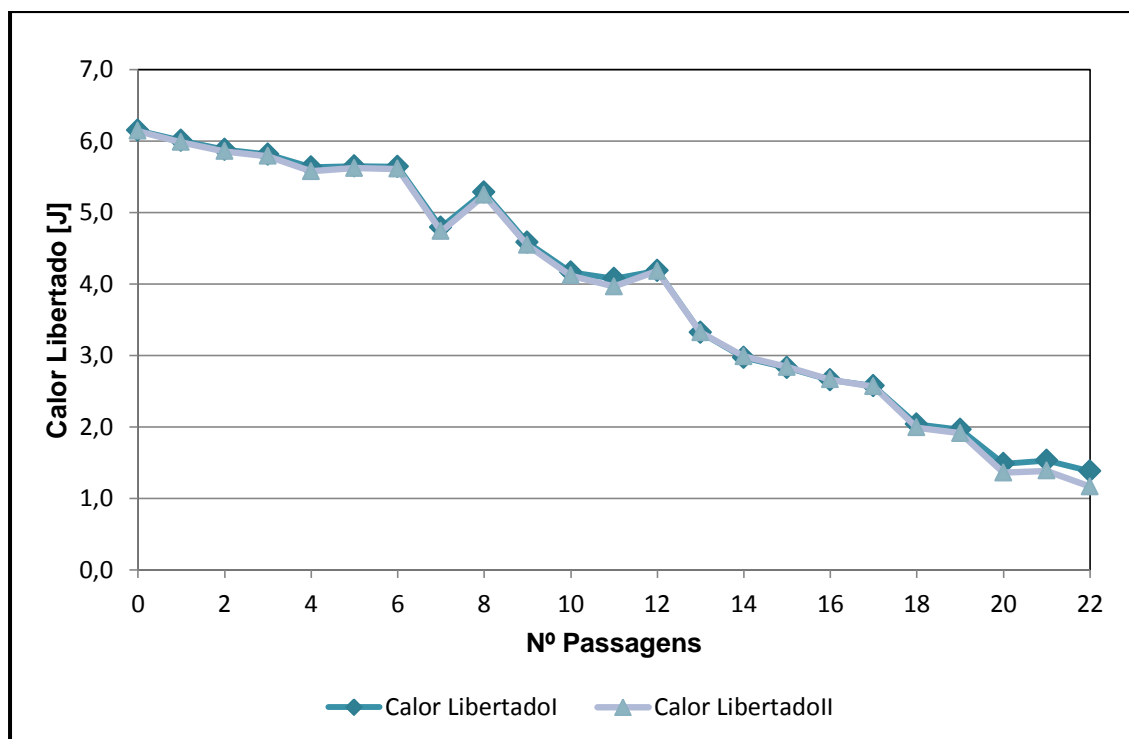


Figura 9.2 - Representação gráfica do Calor Libertado (J) pelos Métodos I e II admitindo uma Linha de Base Linear

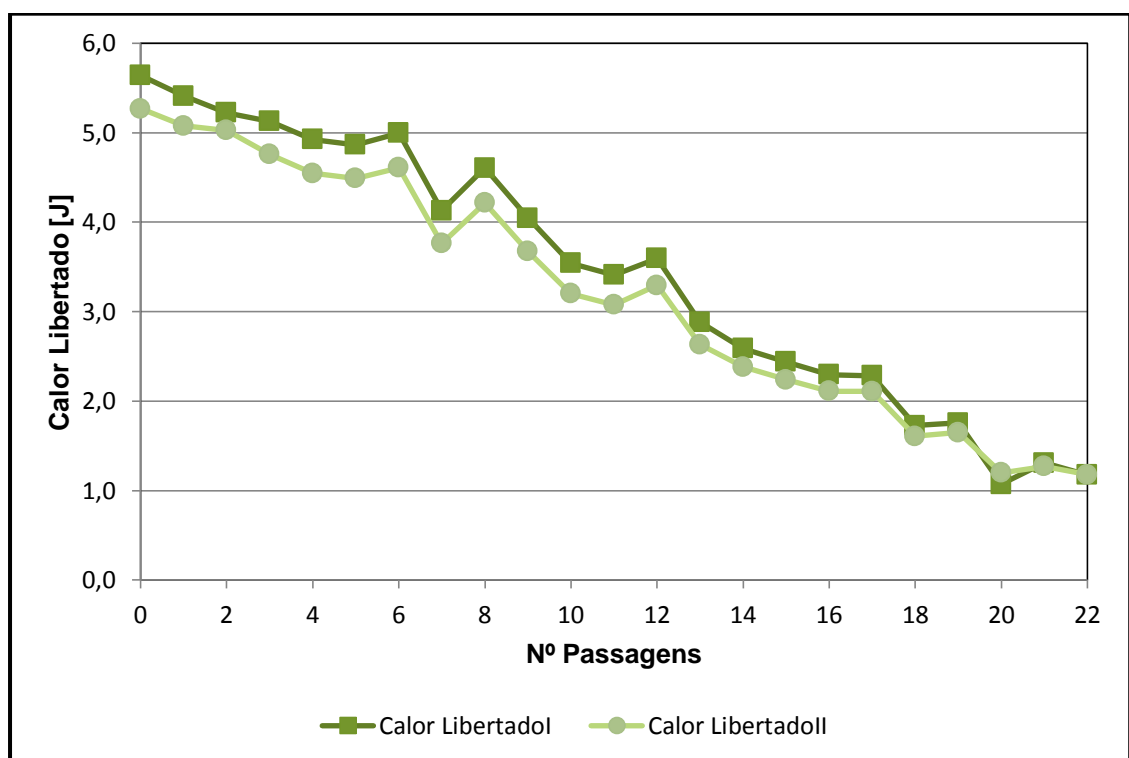


Figura 9.3 - - Representação gráfica do Calor Libertado (J) pelos Métodos I e II admitindo uma Linha de Base Sigmoidal

Tabela 9.15 - Estudo do método de integração das curvas em DSC com uma linha de Base Sigmoidal

Linha de Base Sigmoidal								
Zona	Passagem	Pico Máximo (°C)	On-set (°C)	Massa amostra (mg)	Calor Libertado _I (J)	Calor Libertado _{II} (J)	AI _I	AI _{II}
PFOx1	0	T0	T23	2,95	5,6	5,3	0,00%	0,00%
1	1	T1	T24	3,02	5,4	5,1	4,1%	3,6%
	2	T2	T25	2,82	5,2	5,0	7,4%	4,6%
	3	T3	T26	2,97	5,1	4,8	9,1%	9,7%
	4	T4	T27	3,02	4,9	4,5	12,7%	13,7%
	5	T5	T28	2,99	4,9	4,5	13,8%	14,8%
2	6	T6	T29	3,03	5,0	4,6	11,4%	12,5%
	7	T7	T30	2,84	4,1	3,8	26,8%	28,6%
	8	T8	T31	3,03	4,6	4,2	18,3%	20,0%
	9	T9	T32	2,96	4,0	3,7	28,3%	30,3%
	10	T10	T33	2,81	3,5	3,2	37,2%	39,2%
3	11	T11	T34	3,00	3,4	3,1	39,5%	41,6%
	12	T12	T35	2,89	3,6	3,3	36,3%	37,5%
	13	T13	T36	3,01	2,9	2,6	48,9%	50,1%
	14	T14	T37	2,95	2,6	2,4	54,1%	54,8%
	15	T15	T38	2,99	2,4	2,2	56,7%	57,5%
4	16	T16	T39	3,05	2,3	2,1	59,3%	59,9%
	17	T17	T40	3,03	2,3	2,1	59,5%	60,0%
	18	T18	T41	2,95	1,7	1,6	69,4%	69,5%
	19	T19	T42	2,98	1,8	1,6	68,9%	68,7%
	20	T20	T43	2,94	1,1	1,2	81,0%	77,3%
	21	T21	T44	3,00	1,3	1,3	76,8%	75,9%
	22	T22	T45	2,90	1,2	1,2	79,2%	77,6%

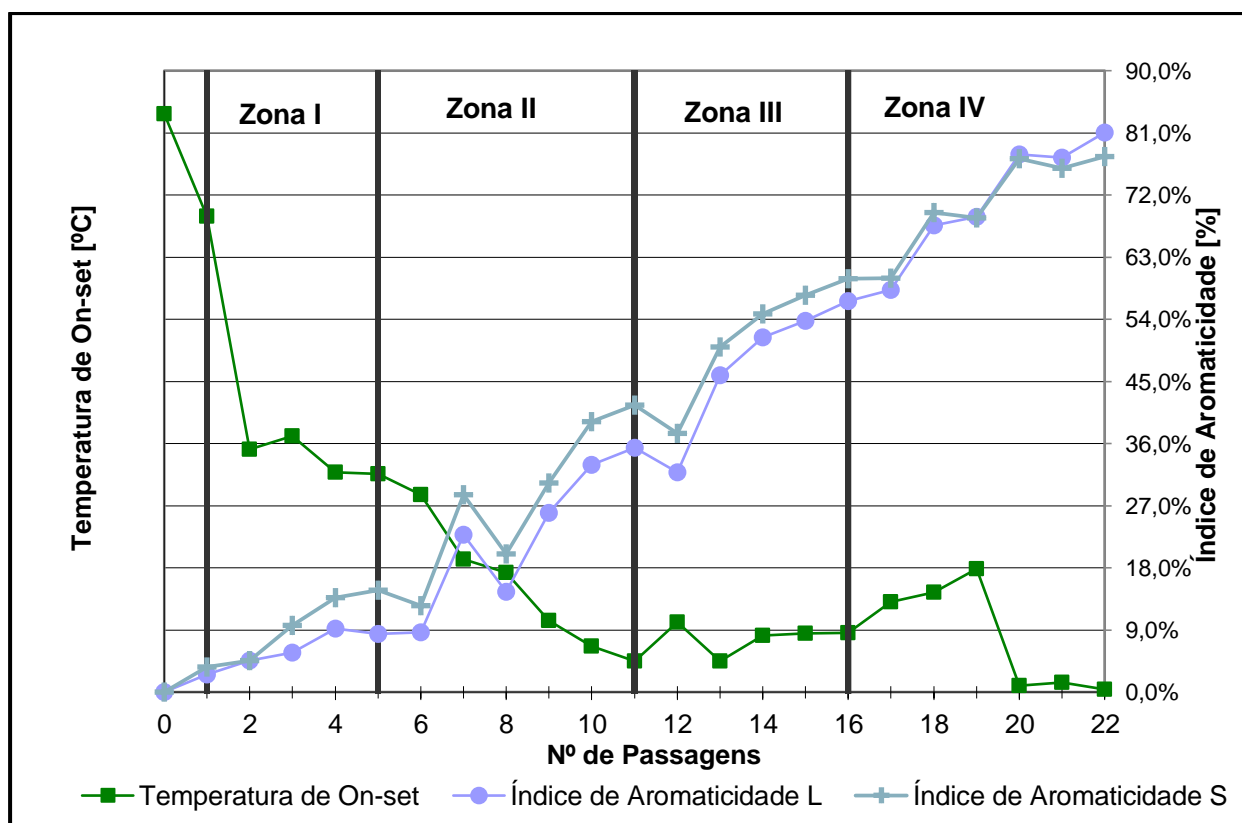


Figura 9.4 - Variação da temperatura de on-set e do Índice de Aromaticidade em função do nº de passagens

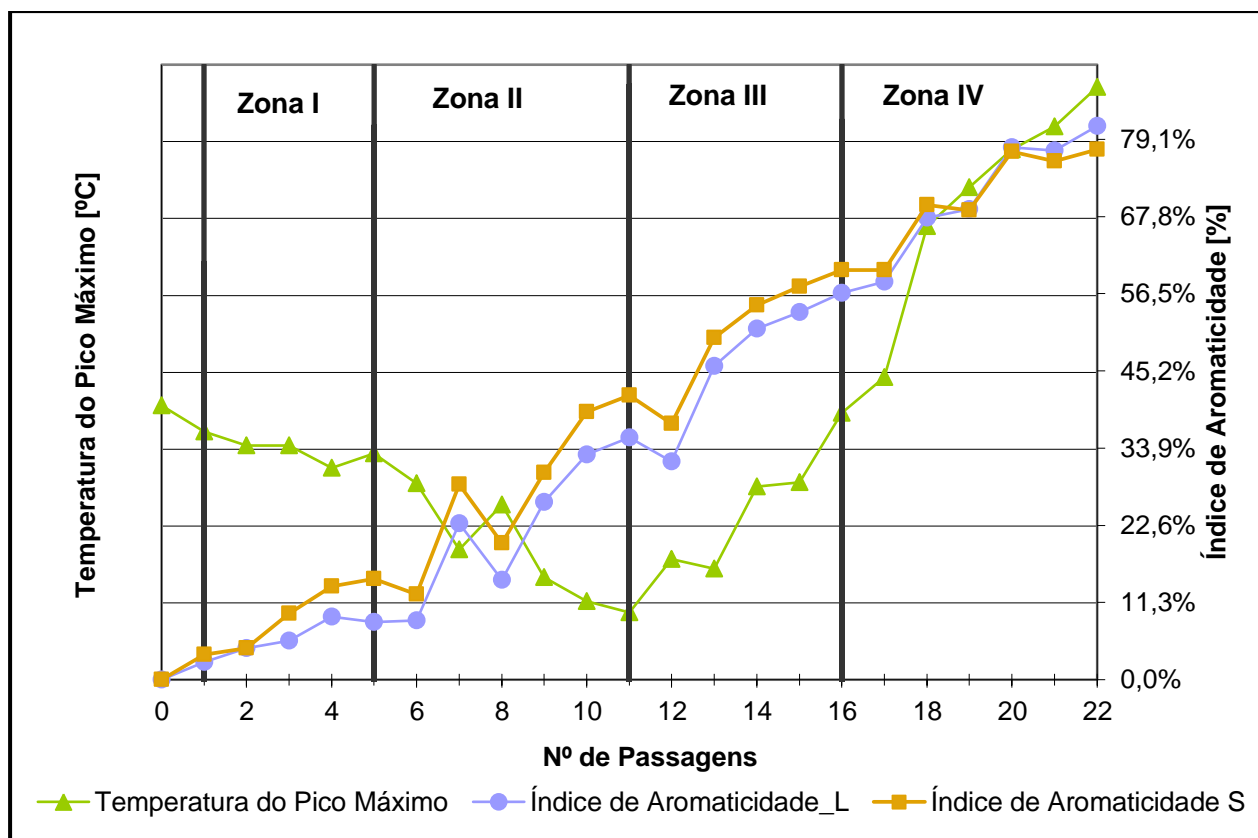


Figura 9.5 - Variação da temperatura de pico máximo e do Índice de Aromaticidade em função do nº de passagens

9.10 Anexo J: Estudo da avaliação da extensão da oxidação-FTIR

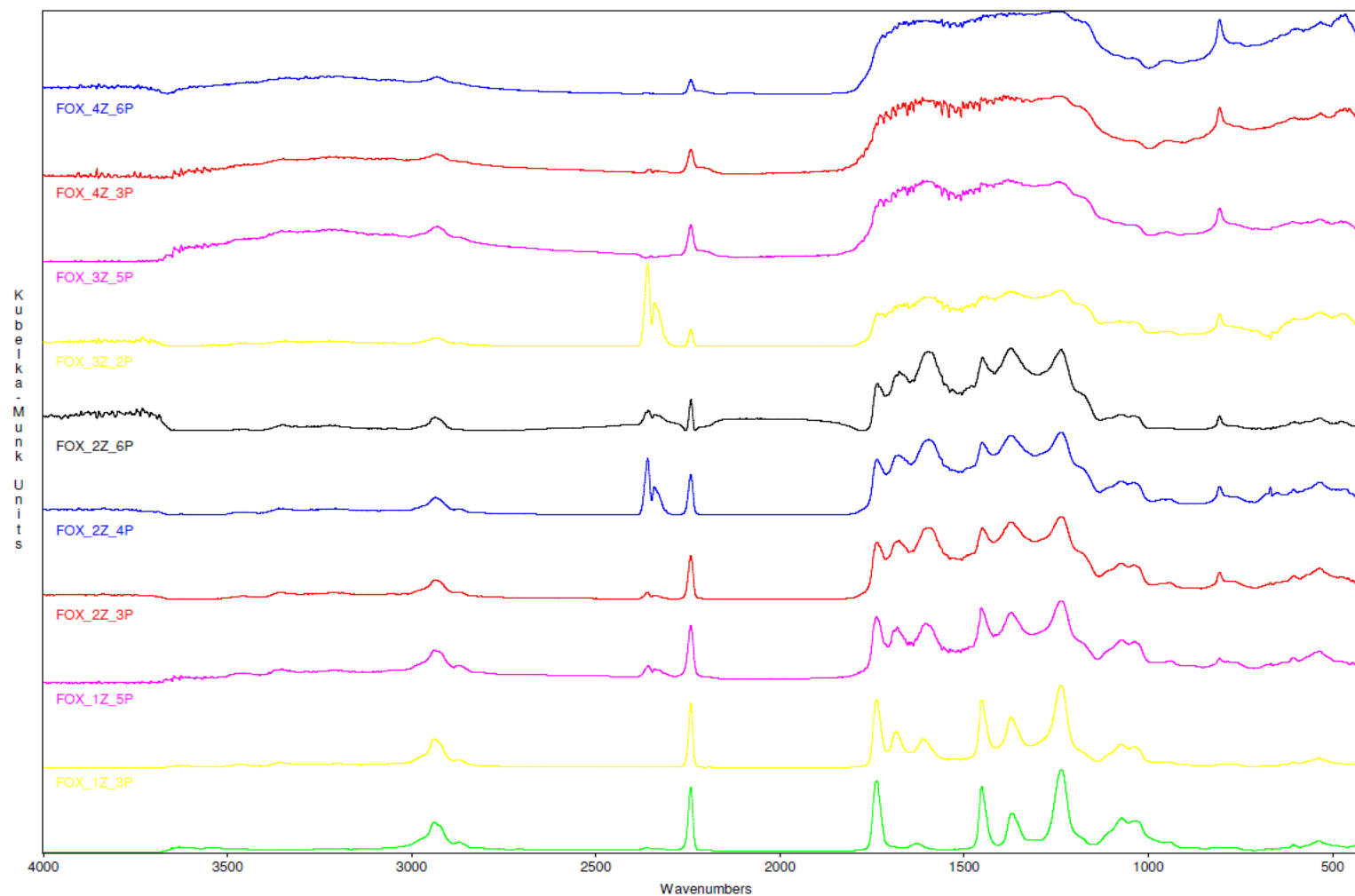


Figura 9.6 - Primeiro interferograma realizado com ruído de fundo

Tabela 9.16 - Resumo das informações de bandas espectroscópicas recolhidas nas respectivas fontes bibliográficas

Bandas (cm-1)	Jornal/volume/Págs	Título do Artigo	Autores
2840 (vibrações simétricas); 2920-2960 (vibrações anti-simétricas); 2246 (devido à presença de grupos nitrilo $C\equiv N$); 1460-1360 (deformações vibracionais de grupos -CH ₂); 1220 (vibrações de torção); 1240 (deformação de -CH); 1080 (vibrações de balanço)	RJTA	1. Stimuli Sensitive Behaviour of Modified Polyacroleitrile Fibres [24]	Manjeet Jassal, Ashwini K. Agrawal, Arnab K. Ghosh, K.R.T. Ramasubramaniand Anasuya Sahoo
2240 (grupos nitrilo $C\equiv N$); 1600 (estrutura aromatizada)	Journal of Materials Science/31/3831-3837	2. Estimation, using infrared spectroscopy, of the cyclization of PAN during the stabilization stage of Carbon Fibre production [25]	Y. Zhu, M.A. Wilding; S.K. Mukhopadhyay
2243- 2241 (grupos nitrilo $C\equiv N$); 2931-2870, 1460-1450, 1380-1350 e 1270-1220 (grupos CH alifáticos, -CH, -CH ₂ e -CH ₃) 2191 (com forma de ombro perto da banda de 2243 dada a absorção de CN, que pode ser atribuída à presença de enamionitrilo como um defeito molecular formado durante a polimerização que deverá ser evitado) 1700 (C=O cíclico); 1590 (devido a C=N, C=C, N-H); 810 (devido a C=C-H)	Carbon /41/2805-2812	3. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers [27]	Zhang Wangxi, Liu Jie, Wu Gang

<p>2240 (vibrações de alongamento de grupos nitrilo $C\equiv N$); 2939 (vibrações de alongamento de grupos vinilo $-CH_2$); 1456 (vibrações de dobra); 1700-1000 (possíveis bandas conjugadas, sobrepostas de $C=C$, $C=N$, $C=O$, $C-O$, $-OH$ e $-NH$ associados a sistemas de anéis heteroatômicos- devido a reações de ciclização e desidrogenação)</p> <p>1290-950 (vibrações de alongamento de $C-O$, a banda a 1250 pode estar relacionados com esteres $-CO-O-$, grupos éter acíclicos conjugada com olefinas $C=C$ ($C=C-O-C$) ou estruturas aromáticas conjugadas, banda $C-O$ de hidroxilo ($-OH$) com estruturas aromáticas); 1100 (provavelmente ligada a uma cadeia contínua éter alifática saturada ou estruturas de anéis de éter ou de álcoois); 1350-980 (estrutura aromática de um éter ligado ou grupos $N-O$); 2500-2000 (ligado a ligações triplas ou a duas ligações duplas contínuas)</p>	<p>Polymer Degradation and Stability/92/1737-1742 in the temperature range of 350-600°C</p>	<p>4. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilize fiber [26]</p>	<p>Min Jing, Cheng-guo, Qiang Wang, Yu-jun Bai, Bo Zhu</p>
<p>1590-1670 (vibrações de alongamento $C=C$); 1580-1620 (vibrações de alongamento de $C=N$)</p>	<p>Polymer Degradation and Stability/58/193-202</p>	<p>5. The Thermal degradation of polyacrylonitrile [7]</p>	<p>Thomas J. Xue, Michael A McKinney & Charles A. Wilkie</p>
<p>2243 (absorção forte relativa ao alongamento de grupos nitrilo $C\equiv N$); 1454 (vibrações de flexão de ligações $-CH$ do metileno); 1740 (ligação carboxilo $C-O$); 1620 e 1580 ($C=N$ e $C=C$, respectivamente em atmosfera inerte); 1600 (pode ser devido à formação de uma estrutura totalmente conjugada devido a desidrogenação- o que indica que o oxigênio promove a desidrogenação); 1720 (grupos $C-O$ não-conjugada); 1660 (grupos $C-O$ conjugados)</p>	<p>Journal of Applied Polymer Science/ DOI:10.1002/ap p.37930</p>	<p>6. Influence of Oxygen on the Stabilization Reaction of Polyacrylonitrile Fibers [10]</p>	<p>Shijie Xiao, Bin Wang, Chun Zhao, Lianghua Xu, Biaohua Chen</p>

9.11 Anexo K: Evolução da Densidade ao longo da etapa de estabilização

Tabela 9.17 - Evolução da Densidade ao longo da etapa de estabilização oxidativa

Zona	Passagem	Passagem	Massa amostra _i (g)	%H ₂ O _{amostra}	Massa amostra _f (g)	%H ₂ O _{perdida}	V _m (cm ³)	ρ _m (g/cm ³)	σ _{vm}	T _{eq} (°C)
1	PFOx1	PFOx1	3,370	0,00%	3,370	0,00%	2,8509	1,182	0,0004	24,9
	1	1	5,575	0,09%	5,577	-0,04%	4,6927	1,188	0,0005	25,5
	2	2	4,917	0,14%	4,917	0,00%	4,1183	1,194	0,0005	25,1
	3	3	5,245	0,10%	5,246	-0,02%	4,3812	1,197	0,0004	25,1
	4	4	4,701	0,02%	4,693	0,17%	3,9066	1,203	0,0002	25,3
	5	5	4,652	0,04%	4,650	0,04%	3,8700	1,202	0,0002	25,0
2	1	6	4,246	0,14%	4,246	0,00%	3,5181	1,207	0,0006	25,0
	2	7	4,369	0,21%	4,370	-0,02%	3,5646	1,226	0,0003	24,5
	3	8	4,484	0,09%	4,486	-0,04%	3,6467	1,230	0,0003	24,7
	4	9	4,073	0,07%	4,073	0,00%	3,2842	1,240	0,0003	24,7
	5	10	4,987	0,14%	4,987	0,00%	4,0039	1,246	0,0003	25,4
	6	11	5,014	0,08%	5,017	-0,06%	3,9787	1,260	0,0001	24,7
3	1	12	4,744	0,08%	4,740	0,08%	3,7362	1,270	0,0003	28,4
	2	13	5,642	0,04%	5,646	-0,07%	4,4222	1,276	0,0006	24,6
	3	14	4,651	0,02%	4,651	0,00%	3,5968	1,293	0,0002	28,4
	4	15	5,589	0,16%	5,590	-0,02%	4,4506	1,315	0,0004	28,2
	5	16	4,329	0,00%	4,330	-0,02%	3,2846	1,318	0,0002	24,5
4	1	17	6,299	0,02%	6,298	0,02%	4,7131	1,337	0,0001	28,1
	2	18	4,758	0,17%	4,762	-0,08%	3,5596	1,337	0,0007	28,4
	3	19	4,053	0,07%	4,054	-0,02%	2,9749	1,361	0,0002	25,2
	4	20	4,446	0,02%	4,446	0,00%	3,2357	1,374	0,0003	28,2
	5	21	3,835	0,13%	3,833	0,05%	2,7916	1,374	0,0003	28,5
	6	22	5,431	0,02%	5,431	0,00%	3,9149	1,387	0,0002	25,1

Tabela 9.18 - Determinação do tempo de residência para cada passagem da etapa de oxidação

Velocidade (m/min)				
M1		M2	M3	M4
M1i		M2i	M3i	M4i
Zona	Passagem	Temperatura de Operação (°C)	Distância percorrida (m)	Tempo de Residência (min)
Precursor	PFOx1	-	0	0
1	1	Ci	m1	t1
	2		m2	t2
	3		m3	t3
	4		m4	t4
	5		m5	t5
2	1	Cii	m6	t6
	2		m7	t7
	3		m8	t8
	4		m9	t9
	5		m10	t10
	6		m11	t11
3	1	Ciii	m12	t12
	2		m13	t13
	3		m14	t14
	4		m15	t15
	5		m16	t16
4	1	C4	m17	t17
	2		m18	t18
	3		m19	T19
	4		m20	t20
	5		m21	t21
	6		m22	t22

Tabela 9.19 - Valores reais de densidades medidas, valores do intervalo calculados e os seus valores médios

Tempo de Residência (min)	Densidade real medida (gcm^{-3})	Média do intervalo determinado (gcm^{-3})	Desvio ao valor medido
t1	1,188	1,183	0,4%
t2	1,194	1,185	0,8%
t3	1,197	1,187	0,8%
t4	1,203	1,191	1,0%
t5	1,202	1,195	0,6%
t6	1,207	1,200	0,5%
t7	1,226	1,206	1,6%
t8	1,230	1,213	1,3%
t9	1,240	1,220	1,6%
t10	1,246	1,229	1,4%
t11	1,260	1,238	1,8%
t12	1,270	1,247	1,8%
t13	1,276	1,258	1,4%
t14	1,293	1,269	1,8%
t15	1,315	1,281	2,5%
t16	1,318	1,294	1,8%
t17	1,337	1,308	2,1%
t18	1,337	1,322	1,1%
T19	1,361	1,337	1,8%
t20	1,374	1,353	1,5%
t21	1,374	1,370	0,3%
t22	1,387	1,387	0,0%

9.12 Anexo L: Avaliação do parâmetro de qualidade – L.O.I

Tabela 9.20 - Evolução do Índice de Oxigênio Limitante ao longo da etapa de oxidação

Zona	Passagem _{Zonas}	Passagem _{Global}	L.O.I
Precursor	PFOx1	0	16,7%
1	1	1	18,4%
	2	2	18,4%
	3	3	18,4%
	4	4	18,4%
	5	5	18,4%
2	1	6	18,4%
	2	7	18,4%
	3	8	19,2%
	4	9	19,2%
	5	10	20,0%
3	1	11	21,9%
	1	12	21,1%
	2	13	22,7%
	3	14	24,2%
	4	15	25,0%
4	5	16	33,0%
	1	17	36,8%
	2	18	38,8%
	3	19	35,5%
	4	20	39,4%
	5	21	38,8%
	6	22	39,4%

Tabela 9.21 - Valores de LOI e AI obtidos no estudo de variação da Temperatura da zona IV e da velocidade do rolo M1

Amostra	TZ4 (°C)	vM1 (m/min)	L.O.I	AI Linha de base Linear	AI Linha de base Sigmoidal
PFOx1	-	-	16,7%	0,0%	0,0%
FOX_TC4	C4	D1	39,4%	80,7%	80,2%
FOX_TC5	C5	D1	42,1%	81,8%	80,4%
PFOx2	-	-	18,4%	4,3%	3,7%
FOX_TC4	C4	D1	40,9%	83,7%	79,5%
FOX_TC5	C5	D1	41,5%	85,8%	86,6%
PFOx3	-	-	18,4%	13,4%	13,4%
FOX_TC1	C1	D1	38,1%	70,7%	72,3%
FOX_TC2	C2	D1	38,8%	70,7%	72,3%
FOX_TC3	C3	D1	38,8%	76,9%	77,7%
FOX_TC4/VD1	C4	D1	40,9%	76,8%	77,4%
FOX_TC5	C5	D1	40,0%	78,1%	78,8%
FOX_VD2	C4	D2	36,8%	79,7%	79,5%
FOX_VD3	C4	D3	38,8%	80,1%	80,2%

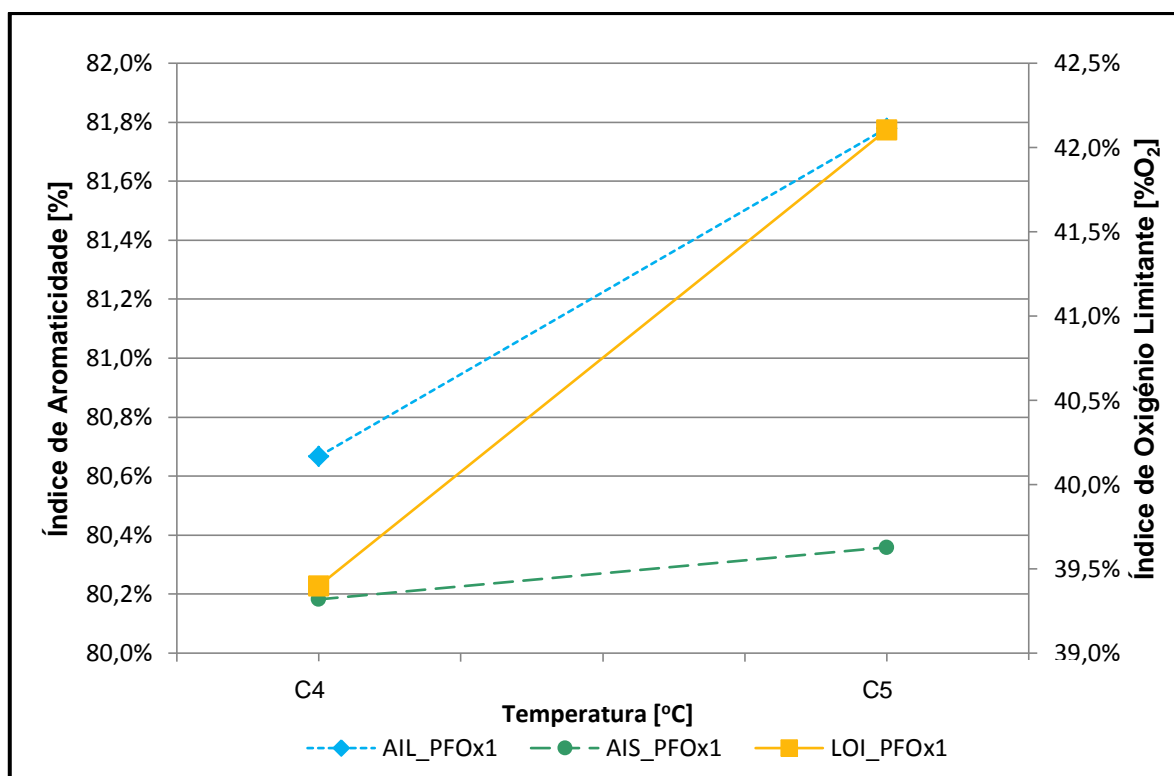


Figura 9.7 - Representação gráfica do Índice de Aromaticidade e de Oxigênio Limitante em função das temperaturas de operação da zona IV para o PFOx1

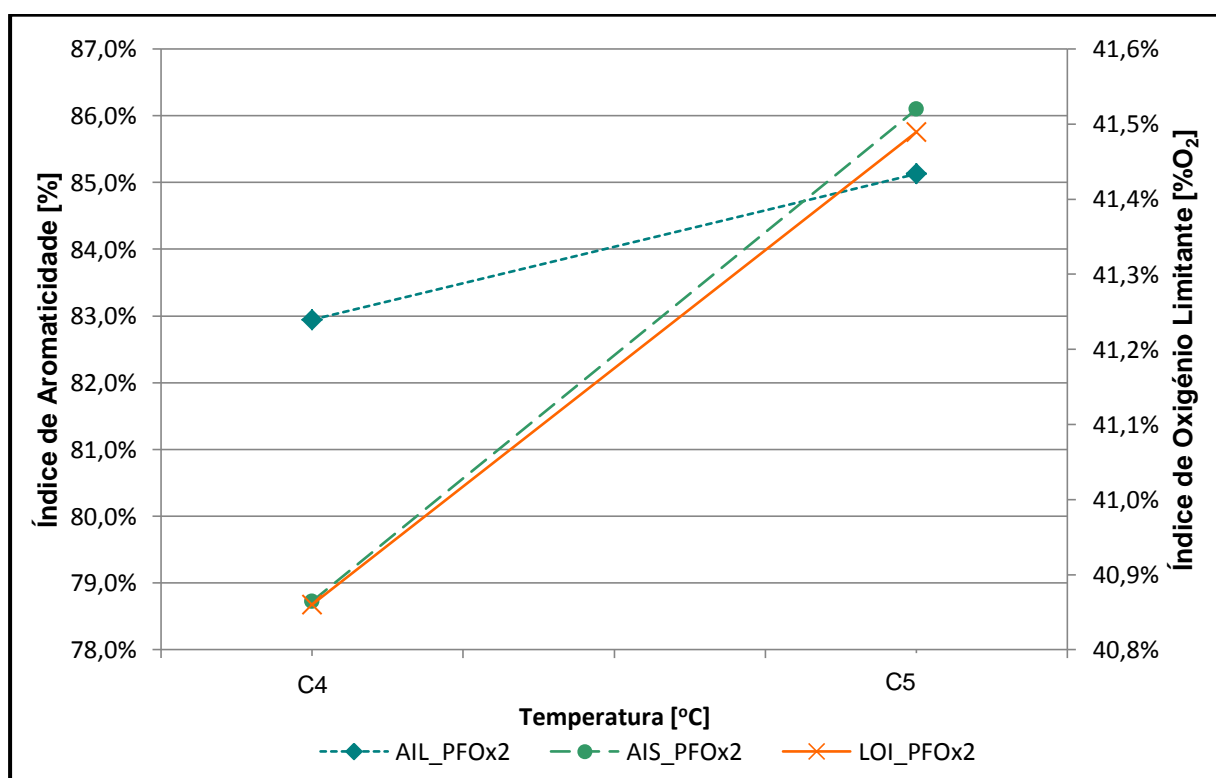


Figura 9.8 - Representação gráfica do Índice de Aromaticidade e de Oxigênio Limitante em função das temperaturas de operação da zona IV para o PFOx2

9.13 Anexo M: Correlação de Parâmetros nos fornos de oxidação

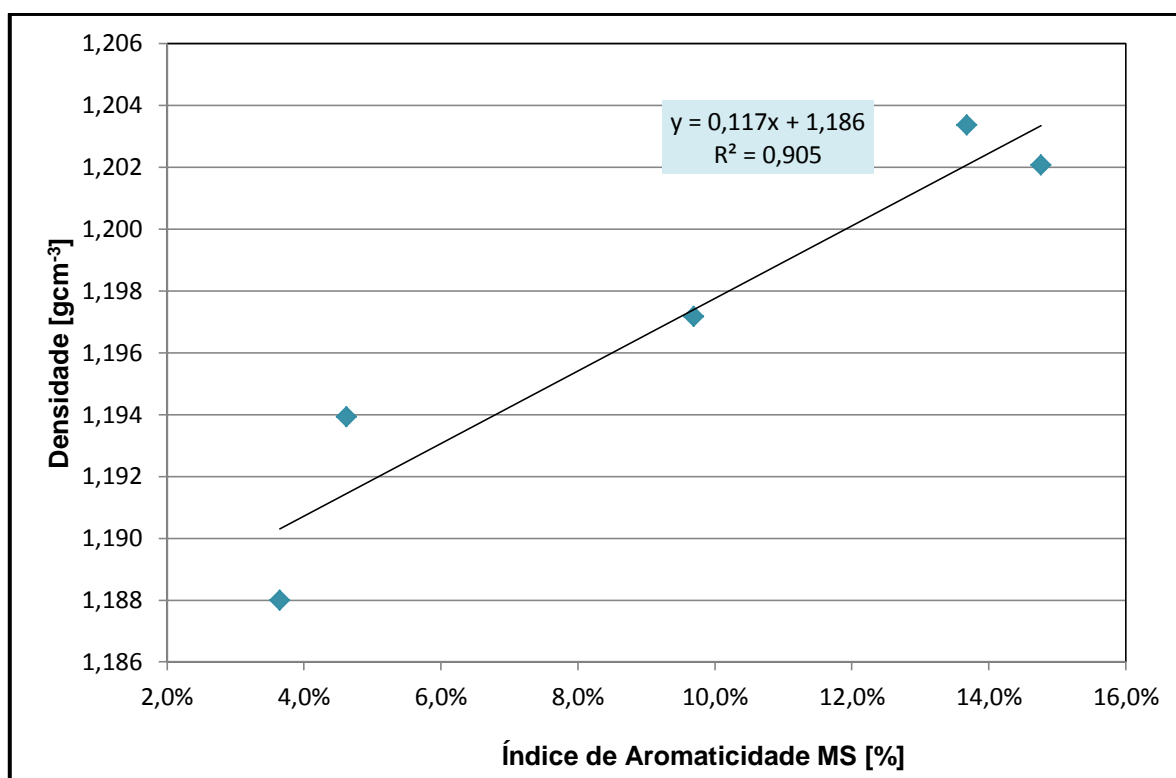


Figura 9.9 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Sigmoideal para valores da zona I

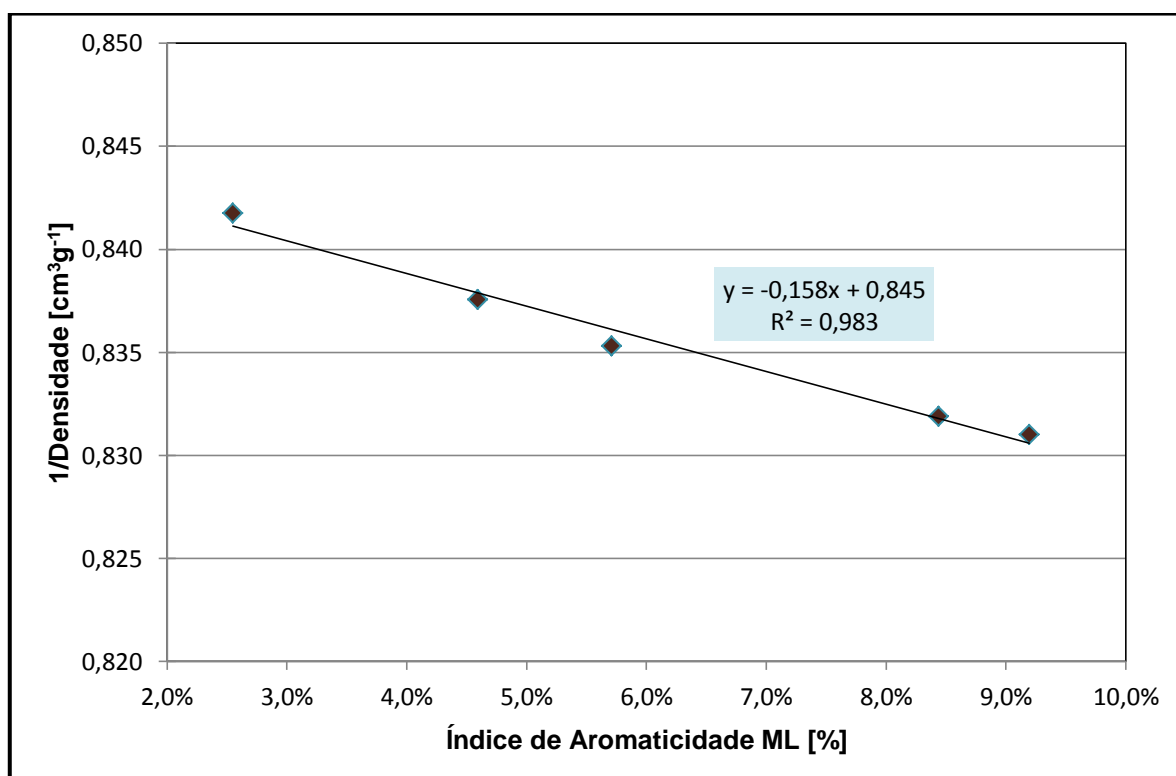


Figura 9.10 - Representação gráfica do Inverso da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona I

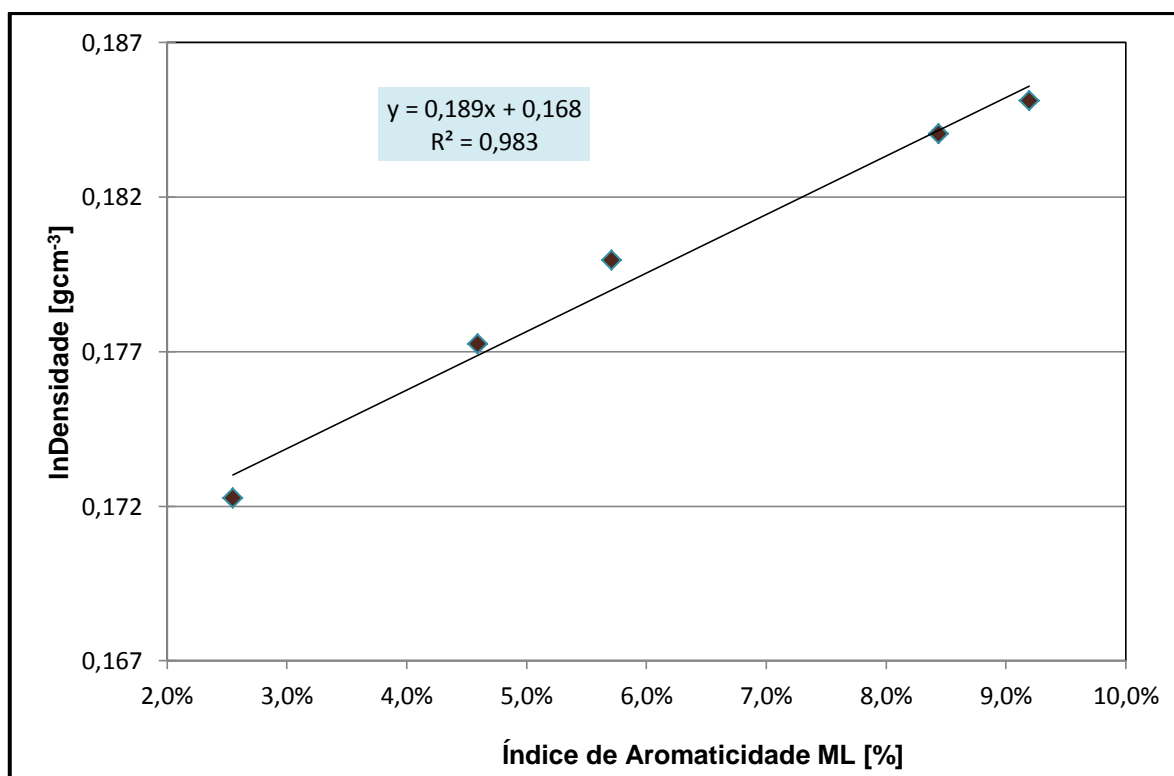


Figura 9.11 - Representação gráfica do Logaritmo neperiano da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona I

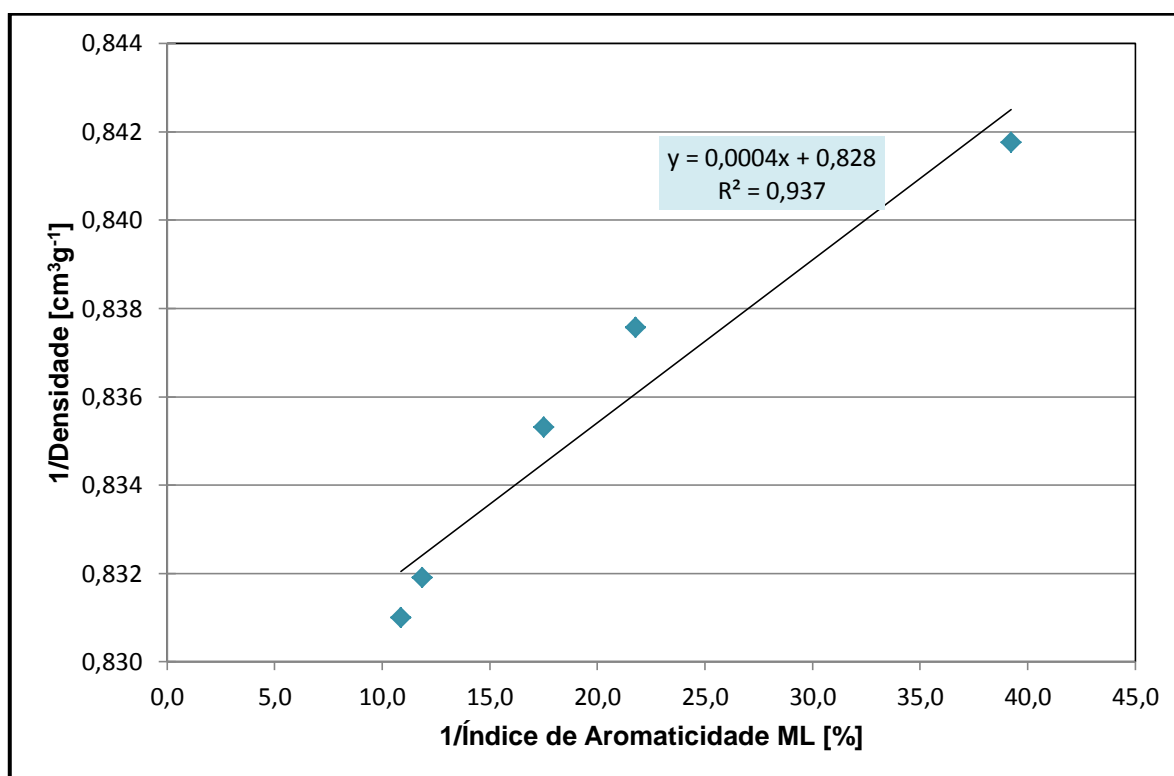


Figura 9.12 - Representação gráfica do Inverso da Densidade em função do Inverso de Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona I

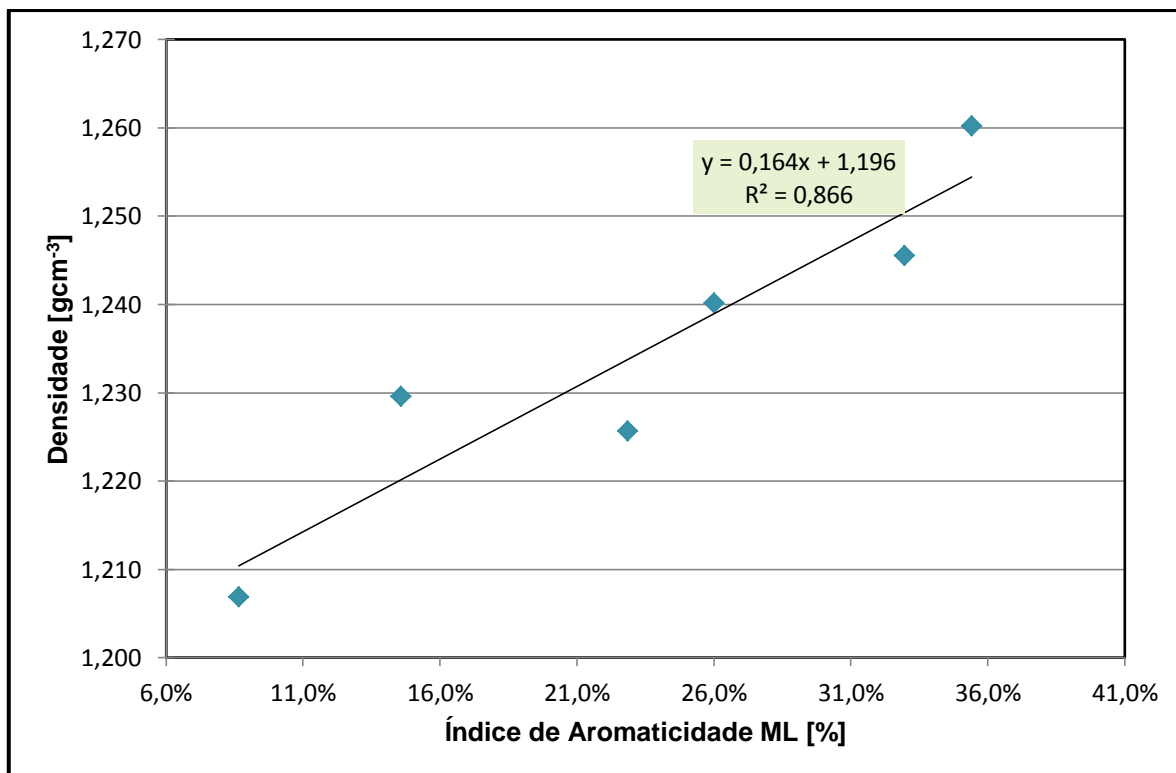


Figura 9.13 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona II

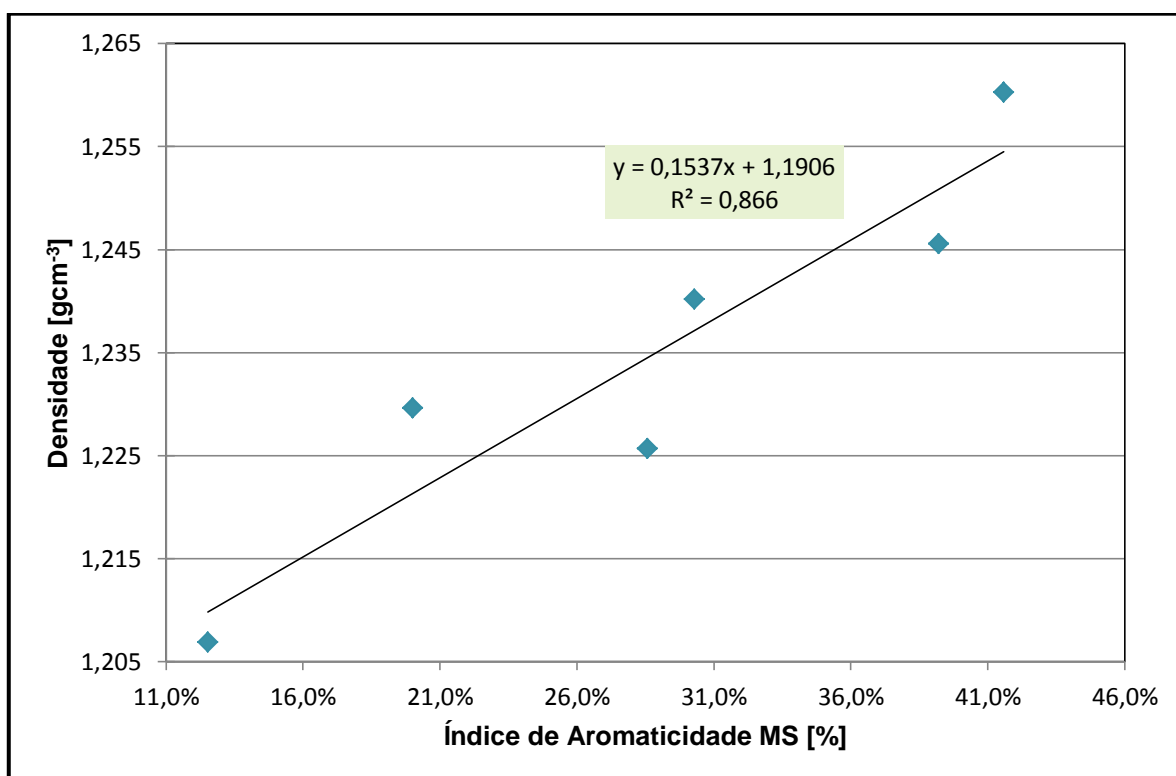


Figura 9.14 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Sigmoidal para valores da zona II

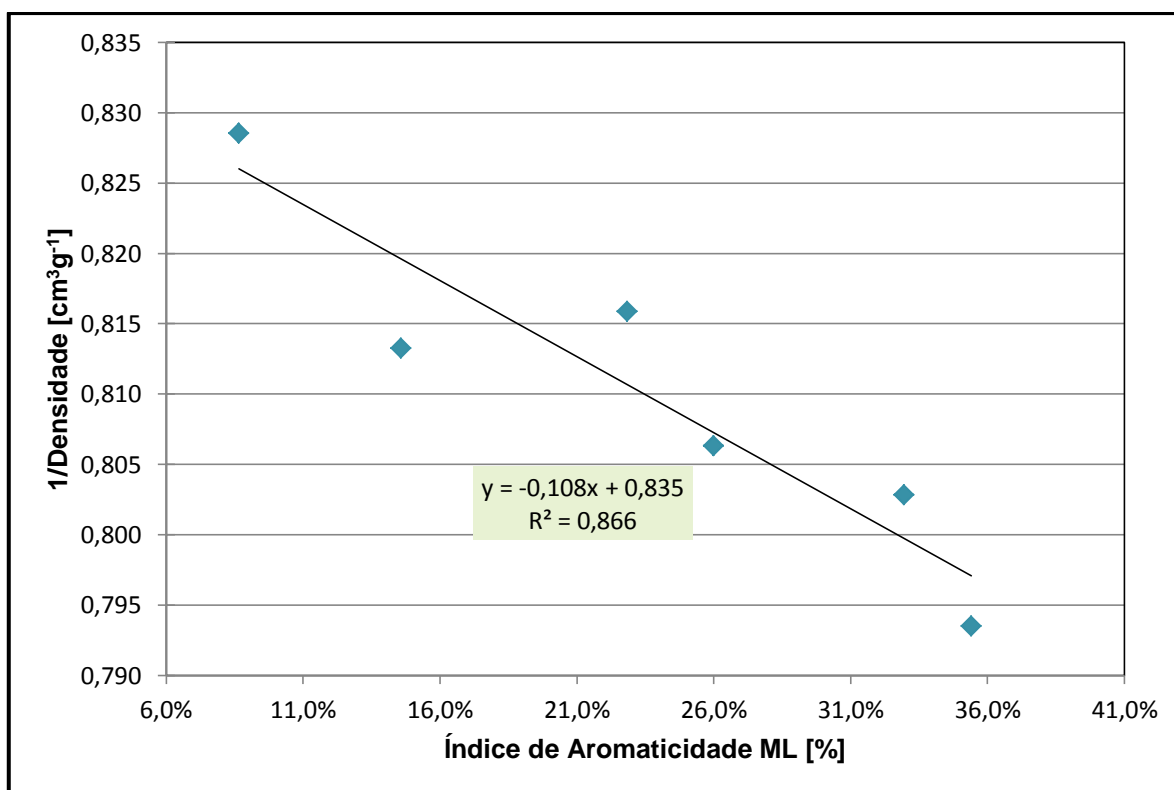


Figura 9.15 - Representação gráfica do Inverso da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona II

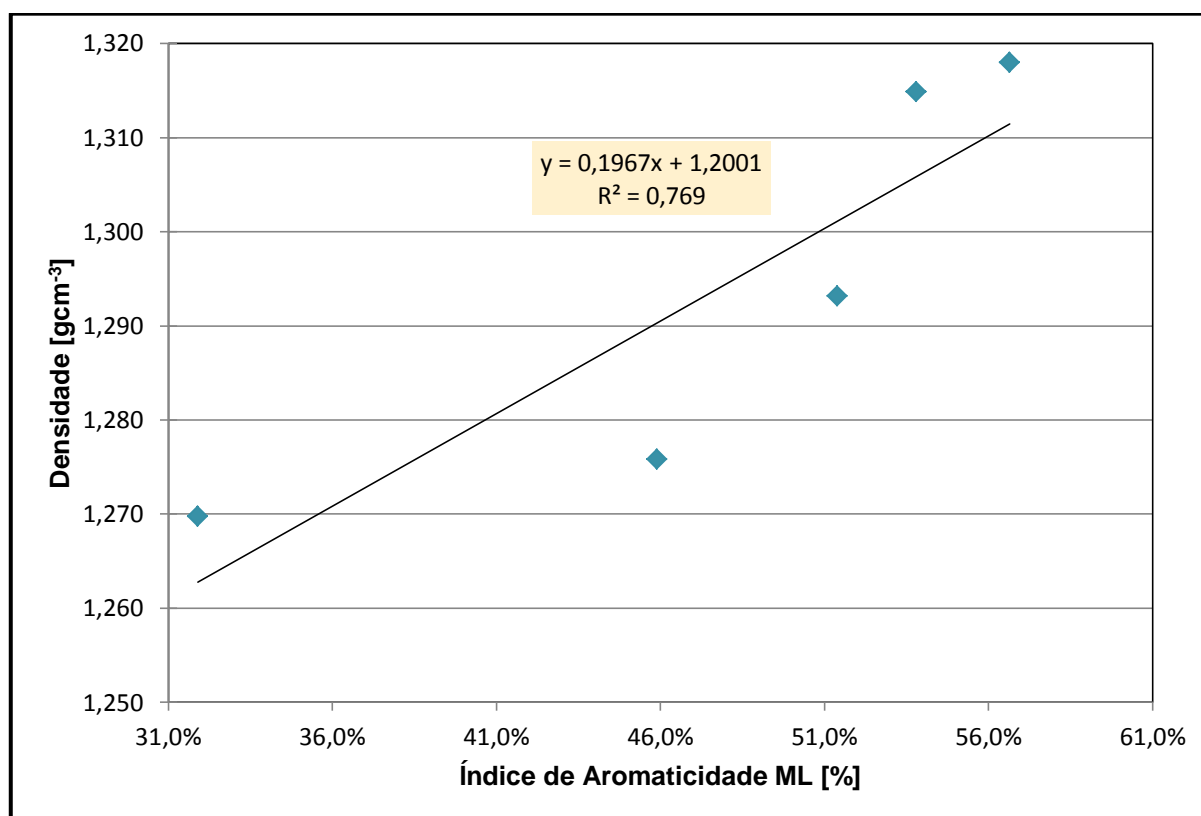


Figura 9.16 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona III

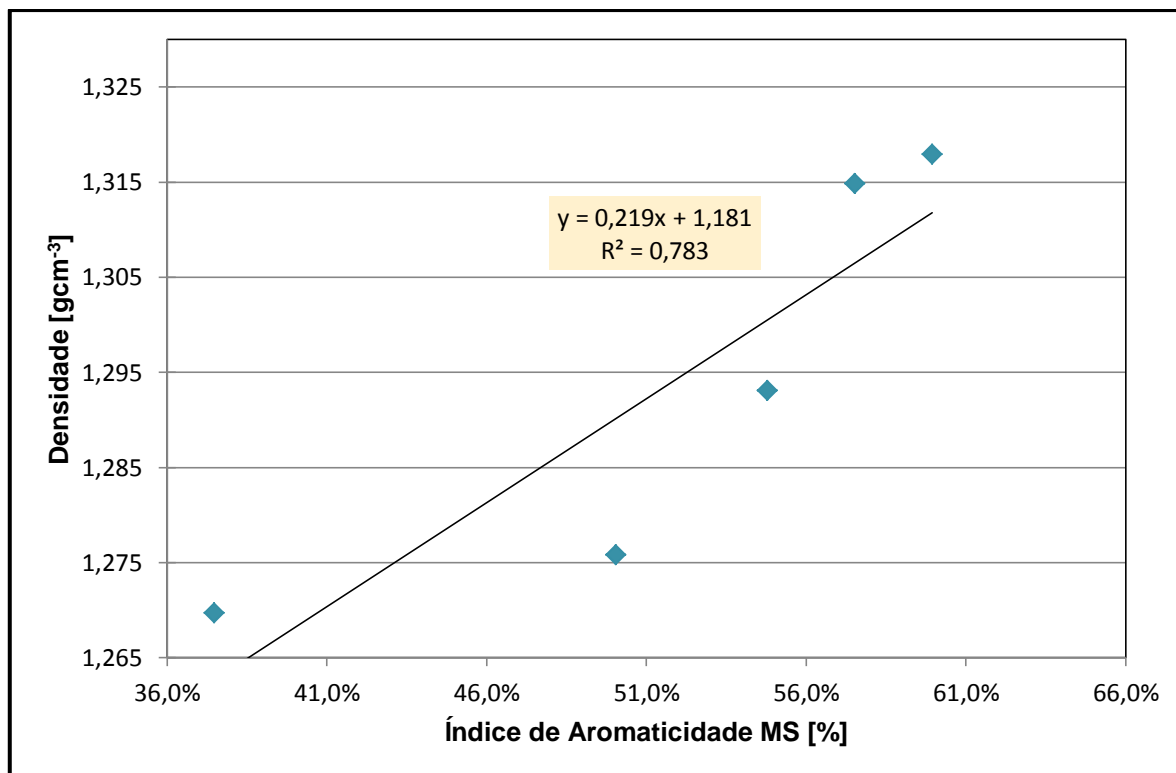


Figura 9.17 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Sigmoideal para valores da zona III

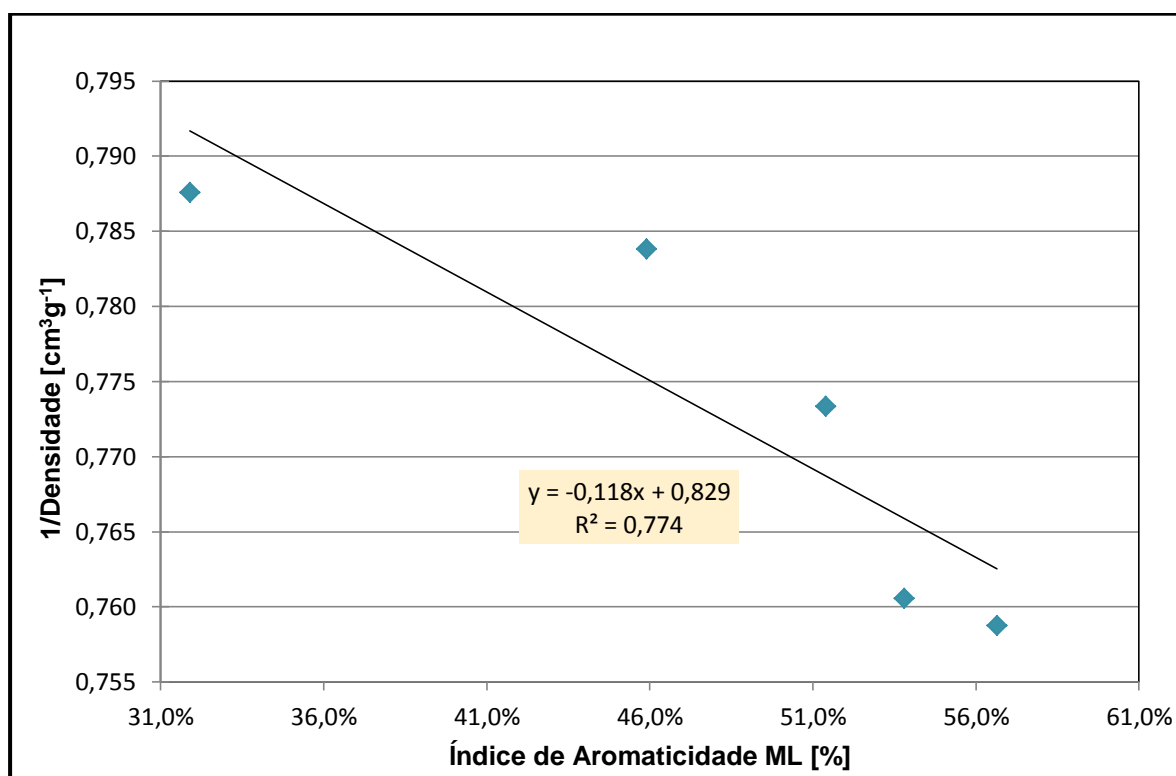


Figura 9.18 - Representação gráfica do inverso da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona III

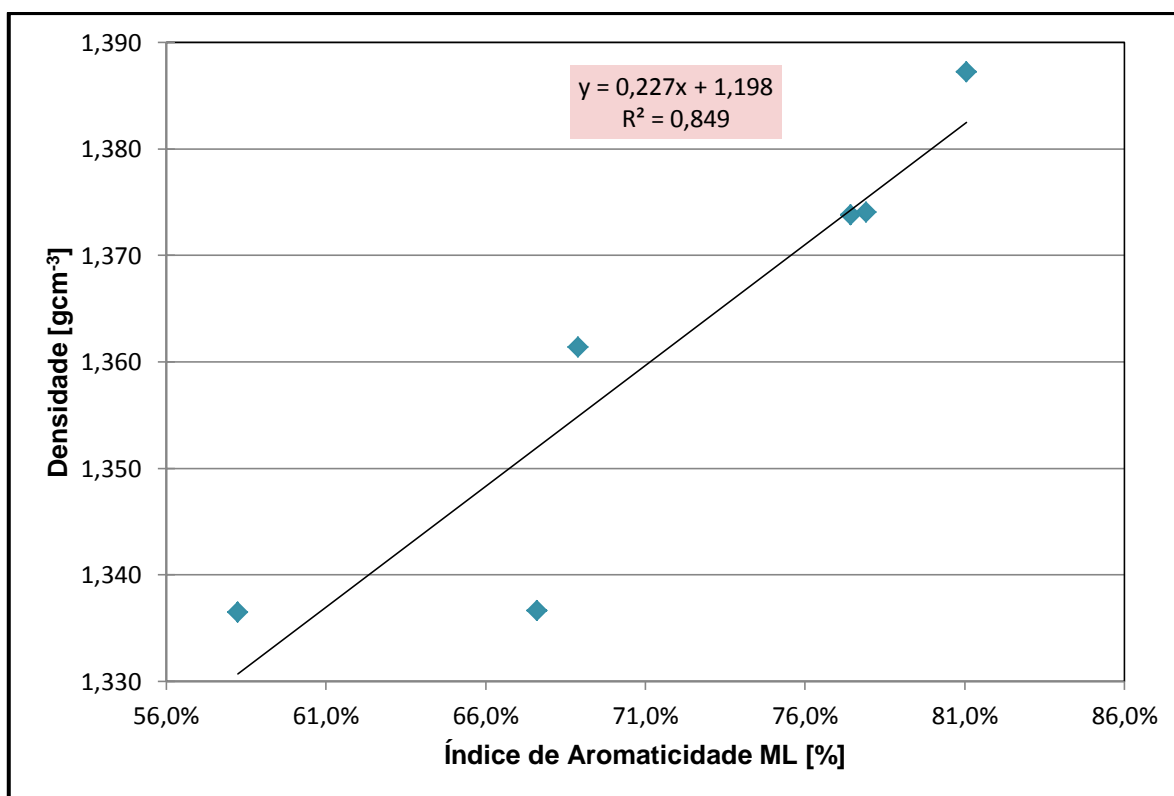


Figura 9.19 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona IV

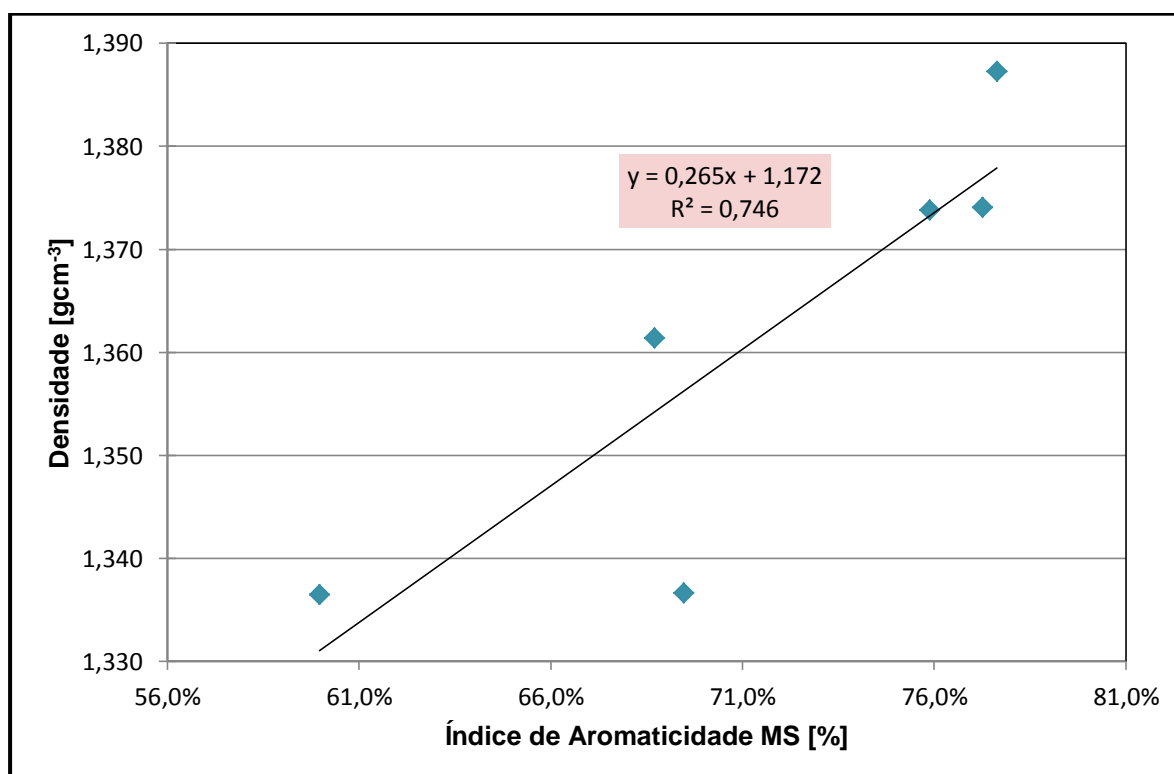


Figura 9.20 - Representação gráfica da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Sigmoideal para valores da zona IV

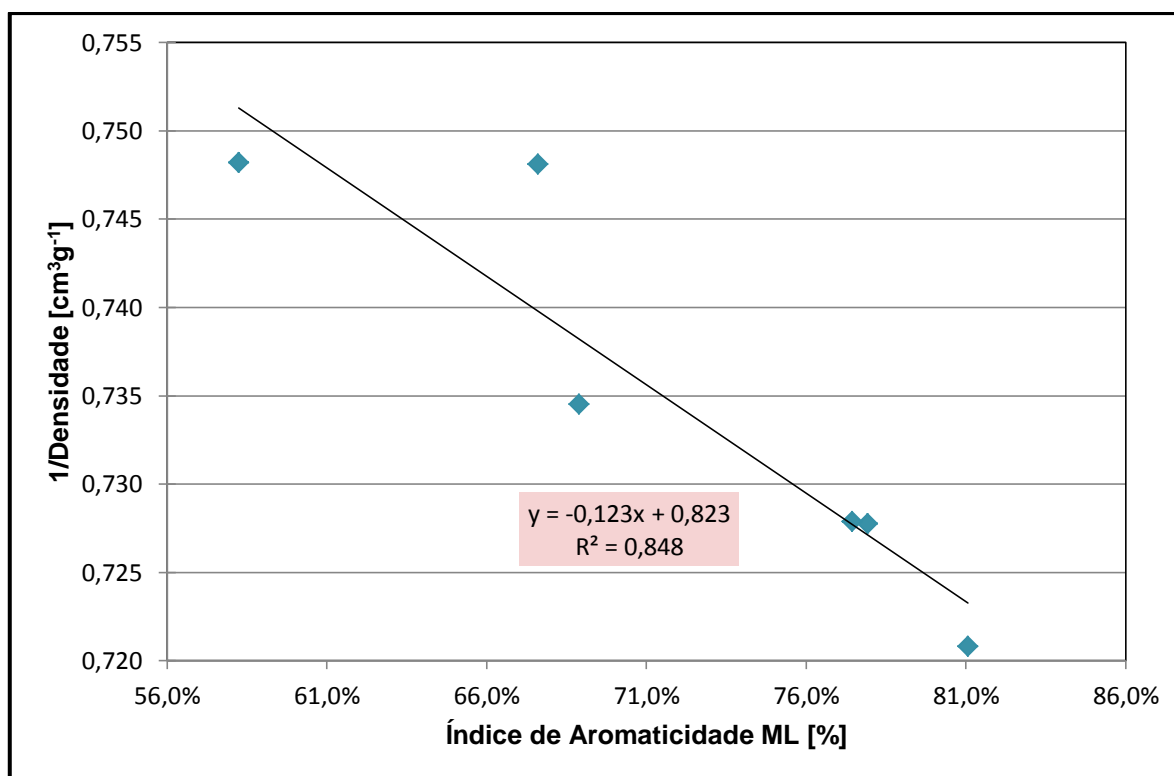


Figura 9.21 - Representação gráfica do inverso da Densidade em função do Índice de Aromaticidade para o método com Linha de Base Linear para valores da zona IV

9.14 Anexo N: Correlação de Parâmetros no final da Etapa de Estabilização

Tabela 9.22 - Valores de Densidade e AI obtidos no estudo de variação da Temperatura da zona IV para o precursor PFOx3

Amostra	TZ4 (°C)	vM1 (mmín ⁻¹)	Densidade (gcm ⁻³)	AI Linha de base Linear	AI Linha de base Sigmoidal
FOX_TC1	C1	D1	1,348	70,7%	72,3%
FOX_TC2	C2	D1	1,364	70,7%	72,3%
FOX_TC3	C3	D1	1,368	76,9%	77,7%
FOX_TC4	C4	D1	1,379	76,8%	77,4%
FOX_TC5	C5	D1	1,385	78,1%	78,8%